

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-79740

(P2002-79740A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
			E 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z
			1 0 1 Y
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-188204(P2001-188204)  
(22) 出願日 平成13年6月21日(2001.6.21)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-187017(P2000-187017)  
(32) 優先日 平成12年6月21日(2000.6.21)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 小坂橋 規文  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 藤元 康徳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 100088328  
弁理士 金田 暢之 (外2名)

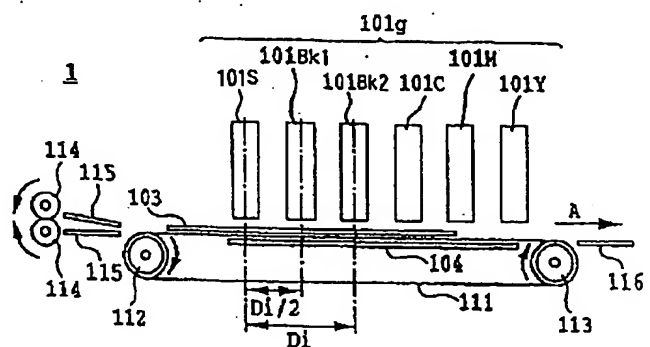
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリント方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料インクと処理液を用いたインクジェット記録技術を利用して、より高品質なプリントを得る為のインクジェットプリント方法を提供する。

【解決手段】 プリント媒体上に、顔料の水性媒体中での分散状態を不安定化させる処理液を付与してから、自己分散型顔料と高分子分散剤により分散した顔料を含むインク、または、自己分散型顔料を含むインクと、高分子分散剤により分散した顔料を含むインクとを組み合わせ付与し、これらを液体状態でプリント媒体上で混合し、顔料の不溶化を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体上に付着させる第 1 の工程；および多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含む処理液を該プリント媒体上に付着させる第 2 の工程；を有し、該第 1 の工程は、該第 2 の工程に引き続いて該プリント媒体上で該インクと該処理液とが液体状態で接する様に行なわれ、

該インクは、水性媒体中に、第 1 の顔料と、第 2 の顔料と、該第 2 の顔料を分散させるための高分子分散剤と、を含み、該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料がともに分散状態で該インク中に含まれ、

該第 1 の顔料が少なくとも 1 つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第 2 の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該高分子分散剤が該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、

該処理液は、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接する様に付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料の分散状態を不安定化させるものであることを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項 2】 該多価金属イオンが、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{++}$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{La}^{++}$ 、 $\text{Nd}^{+++}$  及び  $\text{Y}^{+++}$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの多価金属陽イオンである請求項 1 記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 3】 該塩が、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  から選ばれる少なくとも 1 つの陰イオンと多価金属陽イオンとの塩である請求項 1 または 2 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 4】 該塩濃度が、該処理液の全質量を基準として 0.01～10% の範囲である請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 5】 該塩濃度が、1～5% の範囲である請求項 4 記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 6】 該塩濃度が、1～3% の範囲である請求項 5 記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 7】 前記処理液はその浸透速度がプリストウ法による  $K_a$  値で  $5.0 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$  以上である請求項 1～6 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 8】 該インクはその浸透速度がプリストウ法による  $K_a$  値で  $1 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$  未満である請求項 1

～7 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 9】 前記アニオン性基が、下記に示すアニオン性基の中から選択される少なくとも 1 つである請求項 1～8 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法：  
 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$  及び  $-\text{PO}_3\text{M}_2$   
 (これらの M はそれぞれ独立して水素原子か、アルカリ金属か、アンモニウムか、あるいは有機アンモニウムを表わす)。

【請求項 10】 前記原子団は、炭素数 1～12 のアルキレン基か、置換基を有してもよいフェニレン基か、あるいは置換基を有してもよいナフチレン基である請求項 1～9 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 11】 前記第 1 の顔料の粒子の 80% 以上が粒径  $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$  である請求項 1～10 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 12】 前記第 1 の顔料の粒子の 80% 以上が粒径  $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$  である請求項 11 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 13】 前記第 2 の顔料がその表面に高分子分散剤を吸着することにより分散されている請求項 1～12 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 14】 前記高分子分散剤がスルホン酸系高分子分散剤およびカルボン酸系高分子分散剤の少なくとも一方である請求項 1～13 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 15】 前記第 2 の顔料が、少なくとも構造の異なる 2 種類の顔料を含む請求項 1～14 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 16】 該インク中の第 1 の顔料と第 2 の顔料との合計の量は、該インクの全質量を基準として 0.1～15% である請求項 1～15 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 17】 該インク中の第 1 の顔料と第 2 の顔料との合計の量が、該インクの全質量を基準として 1～10% である請求項 16 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 18】 該第 1 の顔料と第 2 の顔料との質量比率が  $5/95 \sim 97/3$  の範囲である請求項 1～17 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 19】 該第 1 の顔料と第 2 の顔料との質量比率が  $10/90 \sim 95/5$  の範囲である請求項 18 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 20】 該第 1 の顔料と第 2 の顔料との比率が  $9/1 \sim 4/6$  の範囲である請求項 19 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 21】 該第 1 の顔料を該第 2 の顔料よりも多く含む請求項 1～20 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 22】 該第 1 の顔料及び第 2 の顔料の少なく

とも一方はカーボンブラックである請求項 1～21 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 23】 該インクが更に染料を含んでいる請求項 1～22 のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 24】 該染料がアニオン性染料である請求項 23 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 25】 該アニオン性染料が酸性染料、直接性染料および反応性染料から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 24 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 26】 該アニオン性染料がジスアゾ骨格またはトリスアゾ骨格を有する請求項 24 に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項 27】 第 1 のインク、第 2 のインクおよび処理液の各々をプリント媒体上で互いが液体状態で接触する様に付与する工程を含むインクジェットプリント方法において、

該第 1 のインクが、顔料粒子の表面に少なくとも 1 つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して結合されている自己分散型顔料を第 1 の顔料として水性媒体中に含むものであり、

該第 2 のインクが、第 2 の顔料と、該第 2 の顔料を分散させるための高分子分散剤と、を水性媒体中に含み、該第 2 の顔料が該高分子分散剤により該水性媒体中に分散し得るものであり、該高分子分散剤が該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、

該処理液が多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該第 1 のインク及び第 2 のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第 1 のインク及び第 2 のインクの各々に含まれている顔料の少なくとも一方の分散状態を不安定化させるものであり、かつ該処理液のプリント媒体への付与を、該第 1 のインクおよび該第 2 のインクのプリント媒体への付与に先立って行なうことを特徴とするインクジェットプリント方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェットプリント方法に関し、詳しくは色材を含むインクおよびこのインク中の色剤を不溶化させる液体（以下、処理液と呼称する）を用いてプリント用紙、OHP用紙等のプリント媒体に文字、画像等のプリントを行うインクジェットプリントプリント方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェットプリント方式は、低騒音で低ランニングコストであり、高速プリントが可能で装置の小型化が容易であり、またカラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタや複写機等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等で

は、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像のにじみや光学反射濃度、発色性等のプリント品位などの観点から用いるインクが選択される。ところで、インクは、その含有する色材により、染料インクと顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。

【0003】 このうち顔料インクは、染料インクに比べて耐水性、耐光性に優れ、また、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。その一方で、顔料インクは染料インクと比較してプリント媒体への定着に時間がかかったり、定着後の画像の耐擦過性も十分でない場合があり、また、1 吐出動作によってノズルから吐出されるインクによってプリント媒体上に形成されるインクドットのサイズが小さくなる傾向が見られる。即ち、顔料インクに含まれる顔料は、通常、主に、高分子分散剤の電氣的反発力等を利用して、顔料粒子の凝集をもたらす顔料粒子間に作用する分子間力に打ち勝たせてインク中に安定に分散させているものである。従って、インク中には顔料の量に応じて高分子分散剤を添加することが好ましい。

【0004】 このようなインクを普通紙上にインクジェット記録法を用いて印字すると、水分等のインクの溶媒の紙への浸透、及び空気中への蒸発により顔料同士が凝集する。この際、紙上でインクの挙動としては、インク中に含まれる高分子分散剤の量が多い程、インクの凝集力が強くなる。その為にインクジェットヘッドから吐出された一定の体積を有するインクによりプリント媒体上に形成されるインクドットの径は小さくなり、また、紙に衝突した際の歪んだ形状に近いままのドット形状となる。よって画像を形成するのに十分な記録濃度を有し、かつ白すじ等の発生がないような記録に必要なドット径のインクドットを得る為には、インクジェットヘッドからのインクの吐出体積を大き目に調整する必要がある。しかし、このような調整を行っても、高分子分散剤が吸着した顔料粒子の凝集力が強いことによる紙中への浸透性の低下と相まって、インクのプリント媒体への定着の遅延を招き、或いは記録画像の耐擦過性を低下させることがあった。

【0005】 ドット径の拡大、および定着性の向上を図る為にインクのプリント媒体への浸透性の向上を目的としてインクに浸透剤を含有させることも考えられている。しかしこれはドット形状の劣化（いわゆるフェザリング等のドット周囲形状の劣化）、紙の裏面へのインクの浸透（いわゆる裏抜け）等の高品位な記録画像を目指すうえでは好ましくない現象を併発する場合がある。また、色材がプリント媒体内部に浸透してしまう為、ドット径は比較的大きくなってもインクドットの OD はあまり高くない場合が多い。また、今後、積極的な展開が図られるであろう、インクジェットプリンタのビジネス用途への応用にあたっては、印字速度のより一層の向

上が求められることが予想される。そのときに、インクの記録媒体への定着性が不十分であると、例えば印字済みの記録媒体が、インクジェットプリンタから連続的に排出され順次積層されていく過程において、先に排出された第1の記録媒体の表面のインクの定着前に、該第1の記録媒体に引き続いて排出された第2の記録媒体が該第1の記録媒体の印字面に積層され、第1の記録媒体表面の画像が乱れたり、あるいは第2の記録媒体の裏面に第1の記録媒体のインクが付着したりするといった問題が起こる可能性が考えられる。

【0006】更に、自己分散型の顔料を用いたインクが提案されており、このインクでは前記した分散剤によって分散させられた顔料を含むインクに比べて紙上での顔料の凝集力が弱い為か、ドット径の拡大を図ることができるが、未だ十分とはいえない。

【0007】この様に記録画像の品位を左右する様々な要素、例えばインクの定着性、インクドット径の拡大、インクドット内での濃度の均一性、インクドット自体の高い光学濃度等を高いレベルで満たすようなプリント方法には、多分に研究開発の余地が残されているということができる。

【0008】一方、インクジェットプリント技術において、印字品位や画像品位のより一層の向上（例えばプリント媒体上の画像の耐水性や光学濃度（OD）の向上等）を目的としてインク及び該インクと反応する処理液とを、プリント媒体上で該インクと該処理液とが反応する様に該プリント媒体上に付与する方法がこれまでに提案され、また、実用化されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、顔料インクの優れた特性を活かしつつ、顔料インク特有の課題を解決すべく、顔料インクと、該顔料インクの顔料分散性を記録時に破壊するような該顔料インクとの反応性を有する処理液と、を併用したインクジェット記録技術について精力的な検討を行なった。その検討の一環として、処理液をプリント媒体表面に付与した後に顔料インクを該プリント媒体上の該処理液と液体状態で混合される様に付与する記録プロセスを実施した。その結果として得られた画像は、その品質に関して満足できない場合があり、顔料インク単独で形成した画像よりも寧ろ品位が低下する場合さえ観察された。具体的には、例えば顔料インクとして高分子分散剤によって水性媒体中に分散させた顔料を含む顔料インクと該顔料インクと反応する処理液との組み合わせでは、インクドットのエアファクターが小さいことに起因する光学濃度（OD）の低下が認められる場合があった。このような現象の生じる理由は明らかでないが、インク中の顔料のプリント媒体上での凝集が処理液によって大幅に促進された為ではないかと考えられる。

【0010】そのため顔料インクの打ち込み量を増やす

ことでエアファクターを大きくし、ODの向上を図ることができるが、この場合、定着性が劣ることが認められることがある。また、顔料インクとして自己分散型の顔料を含む顔料インクと該顔料インクと反応するような処理液との組み合わせによって得られるプリント媒体上のドットの辺縁部分には、所謂「しみ出し」もしくは「もや」と呼ばれる現象が生じ、明確なドットが得られないことがあった。図1はこの「しみ出し」や「もや」が生じたドットの平面模式図であり、中心の顔料インク8と処理液6との反応部の周囲に、「しみ出し」による「もや」部7が観察される。図2は、この現象の発生メカニズムを推定的に説明する図である。

【0011】処理液Sがプリント媒体P（特に普通紙等）に付与された後に、該処理液Sが付与された位置に自己分散型顔料を含み、高分子分散剤を含まない顔料インクI<sub>p</sub>が重ねて付与されると、反応物9の生成が始まる（図2（b）参照）。そして、この反応が進行すると共に、同図（c）に示すように反応物によるほぼ円形状のドットから放射状の「しみ出し」を生じ、ドット全体ではその周囲に「もや」がかかったような状態となる。このような「しみ出し」もしくは「もや」は、外見上は、周知のフェザリングと同様に認識される為プリント品位を劣下させるものである。

【0012】上述した「しみ出し」もしくは「もや」は、化学的あるいはミクロ的には次のような現象であると推察している。分散剤無し顔料インクは、その処理液との反応において反応速度が比較的大きく、このため分散していた顔料は、瞬時に分散破壊を生じ、反応物のクラスターを生成するが、これとともに微細な粒子状の反応物をも生じさせる。そして、この粒子状の反応物は図2（c）に示す処理液のプリント媒体への浸透先端SPの拡大に伴なって流れ出すため、その結果として上述の「しみ出し」や「もや」が現われるものと考えられる。

【0013】この様に、顔料インクと処理液とを単純に組み合わせただけでは、本発明者らが予測することのできない事象が生じ、高品位なインクジェット記録画像を得ることが難しかった。そして処理液を用いたインクジェット記録技術を利用して、顔料インクの利点を活かしつつ、顔料インクの欠点を改善するという所期の目的の達成の為には更なる技術開発が必要であることを本発明者らは認識した。

【0014】また、インクジェットプリンタのビジネス分野への展開を考慮したときに、印字速度のより一層の向上が要求されてくるようになると考えられる。このような高速プリンタに於ける大きな課題の一つが、インクの記録媒体への定着性である。定着性が悪い場合、先に排出された印刷済の記録媒体表面に、後続の記録媒体が積層される過程において、先の記録媒体表面の印字を汚損したり、あるいは後続の記録媒体の裏面に、先の排出された記録媒体のインクが付着する等の事態が生じ、印

字品位の低下や印刷物の美観を損ないかねない。

【0015】本発明は上記したような、本発明者らによって見出された新たな技術的知見に鑑みなされたものであり、顔料インクと処理液を用いたインクジェット記録技術を利用して、より高品質なプリントを得る為のインクジェットプリント方法を提供することを目的とする。

【0016】また、本発明は、プリント物の品位を損なうことなしに、インクの記録媒体への高速定着を可能とするインクジェットプリント方法を提供することを他の目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント方法の一実施態様は、プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、インクをインクジェット記録方法を用いてプリント媒体上に付着させる第1の工程；および多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含む処理液を該プリント媒体上に付着させる第2の工程；を有し、該第1の工程は、該第2の工程に引き続いて該プリント媒体上で該インクと該処理液とが液体状態で接する様に行なわれ、該インクは、水性媒体中に、第1の顔料と、第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤と、を含み、該第1の顔料及び該第2の顔料がともに分散状態で該インク中に含まれ、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該高分子分散剤が該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、該処理液は、プリント媒体上で該処理液と該インクとが液体状態で接する様に付与されたときには、該インクに含まれる少なくとも一方の顔料の分散状態を不安定化させるものであることを特徴とするものである。

【0018】また上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント方法の他の実施態様は、第1のインク、第2のインクおよび処理液の各々をプリント媒体上で互いが液体状態で接触する様に付与する工程を含むインクジェットプリント方法において、該第1のインクが、顔料粒子の表面に少なくとも1つのアニオン性基が直接もしくは他の原子団を介して結合されている自己分散型顔料を第1の顔料として水性媒体中に含むものであり、該第2のインクが、第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤と、を水性媒体中に含み、該第2の顔料が該高分子分散剤により該水性媒体中に分散し得るものであり、該高分子分散剤が該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤およびノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、該処理液が多価金属イオン及びその塩の少なくとも

一方を含み、プリント媒体上で該処理液と該第1のインク及び第2のインクとが液体状態で接するように付与されたときには、該第1のインク及び第2のインクの各々に含まれている顔料の少なくとも一方の分散状態を不安定化させるものであり、かつ該処理液のプリント媒体への付与を、該第1のインクおよび該第2のインクのプリント媒体への付与に先立って行なうことを特徴とするものである。

【0019】上記した様な本発明にかかる各態様によれば、エリアファクターが大きく、且つODが非常に高く、しかも「もや」が緩和された、より高品位な画像を得ることが出来、且つ耐擦過性の向上、そして定着性の向上等の種々のメリットを得られるものである。

【0020】これらの実施態様によってこのような効果を得られる理由は明らかでないが、本発明をめぐる数々の実験によって以下の様な事実を本発明者らは確認している。

【0021】即ち、多価金属イオンあるいはその塩を含む処理液をプリント媒体に付与した後に、該処理液を付与した部分に、第1の顔料と第2の顔料とを含むインクを両者が液体状態で重なる様に、あるいは接する様に付与すると、インクドットは処理液を付与した部分に比較的大きく拡がり、大きな径を有するインクドットとなる。

【0022】高分子分散型の顔料インクと多価金属塩を含むインクとをプリント媒体上で接触するように付与し、該顔料の分散安定性を破壊することによって異色画像の境界部分における混色（ブリーディング）を抑える技術は例えばUSP5518534等にも開示されている。しかし、本発明者らの検討では、上記先行技術に記載されているようなインクの組み合わせでは、上記した本発明の各態様で観察されるような大きな径を有するインクドットの形成は観察されなかった。

【0023】これらの知見から、本発明においては、該第1及び第2の顔料が、多価金属イオンあるいは塩を含む処理液と共存することによって、各々の顔料と多価金属イオンとは反応して凝集を生じるものの、該多価金属イオンとそれぞれの顔料との凝集効果が緩和されていると推察される。

【0024】つまり第1の顔料と多価金属イオンとの反応による凝集と第2の顔料系（高分子分散剤を含む）と多価金属イオンとの反応による凝集とは、その強さが異なっており、一方の強い凝集効果が、他方の相対的に弱い凝集反応によって緩和され、更に、反応液中の第2の顔料同士の強力な分子間力が第1の顔料の存在によって緩和され、その結果としてインクが紙面の横方向に拡散しやすくなっていると考えられる。

【0025】また、多価金属イオンあるいは塩を含む処理液と第1の顔料との反応時にはあまり「もや」は観察されなく、その結果、ドット径が大きくなるにもかかわらず

らず、もや等の発生が殆ど無く、エッジシャープネスが良好となると考えられる。

【0026】また、上記した様に少ないインク量でも大きなドット径を形成できる為、定着性も良好となり、また、第1の顔料の使用に伴って、インク中に添加する高分子分散剤を少なくできることとあいまって定着性はより一層良好なものとなる。

【0027】また、本態様において、処理液をプリント媒体に対する浸透性にすぐれたものとした場合、定着性やドット径はより一層優れたものとなる。これはプリント媒体に対して浸透性のある処理液が速やかに拡がることで、プリント媒体の表面に一種のインク受容層が形成される為、インクがプリント媒体表面で浸透、拡散しやすく、反応しながらドットを形成していく為大きなドットを早く形成できる為と考えられる。

【0028】更に、本態様において、多価金属イオンあるいは塩の濃度、および付与量を最適化した処理液を用いることは、より一層の高画質化を図る上で好ましいものである。

【0029】多価金属イオンあるいは塩の濃度は、インク中の顔料濃度の1/3程度であれば十分ODも高いものとなり、必要以上に濃度を高くしなくともよい。

【0030】また、多価金属イオンあるいは塩の濃度が顔料濃度より、低い方が定着性も好ましいものとなる。処理液の付与量に関しては、インクに対して、1/8～1/2にすることで、ODやエッジシャープネスが良くなり、好ましい。

【0031】すなわち、以上の結果、ODが高く「モヤ」のない、そして定着性にも優れた極めて高品位な画像を短い定着時間でプリント媒体上に形成することが可能となる。

#### 【0032】

【発明の実施の形態】（実施形態1-1）本発明の一実施形態にかかるインクジェット記録法は、第1の顔料と第2の顔料とを含むインクと、該インクと反応する多価金属イオンあるいは塩を含む処理液と、を用意し、先ず該処理液をプリント媒体に付与し、次いで該インクを該プリント媒体に付与して該プリント媒体上で該処理液と該インクとを液体状態で接触させ反応させることによって画像ドットを形成する工程を含む。

【0033】（インク）上記のような態様に用いることのできるインクの例としては、色材として第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の、つまりアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくと

も一方を含む高分子分散剤を該第2の顔料を分散させるための分散剤として含むインクが挙げられる。以下、このインクについて順次説明する。

【0034】（第1の顔料）自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに水、水溶性有機溶剤あるいはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同志の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。

【0035】（アニオン性自己分散CB）このような顔料としては、例えば少なくとも1つのアニオン性基を直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合させたものが好適に用いられ、具体的な例は、少なくとも1つのアニオン性基が直接あるいは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックを含むものである。

【0036】このようなカーボンブラックに結合されているアニオン性基の例としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 等（但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または、有機アンモニウムを表わす）が挙げられる。

【0037】上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、また、「M」の有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0038】これらのアニオン性基の中で、特に $-COOM$ や $-SO_3M$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きい為好ましい。

【0039】ところで上記した種々のアニオン性基は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したものをを用いることが好ましい。他の原子団としては、例えば、炭素原子1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基又は置換もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0040】他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-PhCOOM$ 等（但し、Phはフェニル基を表わし、Mは上記と同様に定義される）が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0041】上記した様な、アニオン性基を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは例えば以下の方法によって製造することができる。

【0042】即ち、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、市販のカーボンブラ



ックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。

【0043】また、例えば、カーボンブラック表面に $-Ar-COONa$ 基（但し、 $Ar$ はアリアル基を表す。）を結合させる方法として、 $NH_2-Ar-COONa$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0044】ところで、本実施形態に係るインクに含有させる自己分散型の顔料（第1の顔料）はその80%以上が0.05~0.3 $\mu m$ 、特に0.1~0.25 $\mu m$ の粒径のものであるものとするのが好ましい。このようなインクの調整方法は後述する実施例に詳述した通りである。

【0045】（第2の顔料）本実施形態のインクに用いることのできる第2の顔料は、インクの分散媒、具体的には例えば水性媒体に対して高分子分散剤の作用によって分散させることができる顔料が挙げられる。即ち、顔料粒子の表面に高分子分散剤が吸着した結果として初めて水性媒体に対して安定に分散させ得るような顔料が好適に用いられる。そしてそのような顔料としては、例えば黒色顔料としては、例えばファーンズブラック、ランブブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料が挙げられる。このようなカーボンブラック顔料の具体例としては、例えば下記のことを単独で、あるいは適宜組合わせて用いることができる。

【0046】カーボンブラック顔料：

・レイヴァン (Raven) 7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULTRA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255（以上コロンビア社製）；

・ブラックパールズ (Black Pearls) L、リーガル (Regal) 400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル (Mogul) L、モナク (Monarch) 700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン (Valcan) XC-72R（以上キヤボット社製）；

・カラーブラック (Color Black) FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラック18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス (Printex) 35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック (Special Black) 6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4

（以上デグッサ社製）；

・No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）。

【0047】他の黒色顔料としてはマグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を挙げることができる。

【0048】また、以上で述べた黒色顔料以外に青色顔料、赤色顔料等も用いることができる。

【0049】（色材量、量比）該第1及び第2の顔料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1~15質量%、より好ましくは、1~10質量%である。第1の顔料と第2の顔料の比率（質量基準）は、5/95~97/3、より好ましくは10/90~95/5の範囲が好ましい。さらに好ましくは、第1の顔料/第2の顔料=9/1~4/6である。

【0050】さらに好ましい別の範囲は第1の顔料が多い範囲である。このような第1の顔料が多い場合には、インクとしての分散安定性はもちろん、ヘッドの吐出安定性、特に吐出効率や吐出口面の濡れが少ないことによる信頼性を含めた安定性が発揮される。

【0051】また、紙上でのインクの挙動として、高分子分散剤の吸着した第2の顔料が少ないインクは効果的に紙の表面にインクが拡がるため、高分子分散剤による均一な薄膜が表面に形成されると推定され、その効果により画像の耐擦過性も向上する。

【0052】第2の顔料を水性媒体に分散させる為の高分子分散剤は、例えば第2の顔料の表面に吸着して第2の顔料を水性媒体に安定して分散させる機能を有するものが好適に用いられる。このような高分子分散剤の例としてはアニオン性高分子分散剤及びノニオン性高分子分散剤が挙げられる。

【0053】（アニオン性高分子分散剤）親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーの重合体及びその塩等が挙げられる。親水性基としてのモノマーの具体例としては、例えば、スチレンスルホン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸及びフマル酸誘導体等が挙げられる。

【0054】また、疎水性成分としてのモノマーの具体例としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソブレン、イソブレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0055】なおここで塩とは具体的には水素、アルカ

リ金属、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキシニウムイオン、スチボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記重合体やその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール及びアルキルエーテル等を適宜付加してもよい。

【0056】(ノニオン性高分子分散剤) ノニオン性高分子分散剤の例は、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等を含む。

【0057】上記した第1の顔料、第2の顔料及び高分子分散剤は、適宜その組合わせを選択し、水性媒体に分散、溶解せしめることによって本態様のインクを得ることができるが、第1の顔料として、少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料を用いる場合には、高分子分散剤にアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤から選ばれる少なくとも一方を組合わせて含有させることで、良好なインクの安定性を確保することができる。

【0058】第2の顔料とそれを分散させる高分子分散剤とのインク中での割合は質量比で、5:0.5~5:2が好ましいが、それに限られるものでない。

【0059】(水性媒体) 第1及び2の顔料の分散媒となる水性媒体としては、水単独、あるいは水と水溶性有機溶剤を含むものが用いられる。この水溶性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレ

ングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、インク全量の60質量%、更に好ましくは、5~40質量%が好適な範囲である。

【0060】(インクの記録媒体への浸透性) 以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施態様のインクは、プリント媒体に対する浸透性に着目して、例えばKa値を1 (ml・m<sup>-2</sup>・msec<sup>-1/2</sup>) 未満に調整した場合、後述する処理液との併用によって、極めて均一な濃度を有し、エッジがシャープで、しかもプリント媒体への定着速度と定着性に優れた画像ドットを得ることができる。以下にインクのプリント媒体に対する浸透性について説明する。

【0061】インクの浸透性を1m<sup>2</sup>当たりのインク量Vで表すと、インク滴を吐出してから時間tにおけるインク浸透量V (単位はミリリットル/m<sup>2</sup>=μm) は、次に示すようなプリストウ方式により表されることが知られている。

$$V = V_r + K_a (t - t_w)^{1/2} \quad (\text{ただし、} t > t_w)$$

インク滴がプリント媒体表面に滴下した直後は、インク滴は表面の凹凸部分（プリント媒体の表面の粗さの部分）において吸収されるのが殆どで、プリント媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間がt<sub>w</sub>（ウェットタイム）、その間の凹凸部への吸収量がV<sub>r</sub>である。インク滴の滴下後の経過時間がt<sub>w</sub>を超えると、超えた時間(t - t<sub>w</sub>)の2分の1乗に比例した分だけ浸透量Vが増加する。K<sub>a</sub>はこの増加分の比例係数であり、浸透速度に応じた値を示す。

【0062】K<sub>a</sub>値は、プリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定した。本実験では、本出願人であるキャノン株式会社のPB用紙をプリント媒体（記録紙）として用いた。このPB用紙は、電子写真方式を用いた複写機やLBPと、インクジェット記録方式を用いたプリントの双方に使える記録紙である。

【0063】また、キャノン株式会社の電子写真用紙であるPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0064】K<sub>a</sub>値は界面活性剤の種類、添加量などによって決まってくる。例えば、エチレンオキサイド-



2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール (ethylene oxide-2, 4, 7, 9-tetramethyl-5-decylen-4, 7-diol) (以下、商品名「アセチレノールEH」

(川研ファインケミカル社製) で表記する) という非イオン性界面活性剤を添加することにより、浸透性は高くなる。

【0065】また、アセチレノールが混合されていない(含有割合が0%) インクの場合は浸透性が低く、後に規定する上乘せ系インクとしての性質を持つ。また、ア

セチレノールEHが1%の含有割合で混合されている場合は短時間で記録紙内部に浸透する性質を持ち、後に規定する高浸透性インクとしての性質を持つ。そして、アセチレノールEHが0.35%の含有割合で混合されているインクは、両者の中間の半浸透性インクとしての性質を持つ。

【0066】

【表1】

	Ka値 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ )	アセチレノール EH含有量 (%)	表面張力 ( $\text{mN/m}$ )
上乘せ系インク	1未満	0以上0.2未満	40以上
半浸透性インク	1以上5未満	0.2以上0.7未満	35以上40未満
高浸透性インク	5以上	0.7以上	35未満

上記の表1は、「上乘せ系インク」、「半浸透性インク」、「高浸透性インク」のそれぞれについて、Ka値、アセチレノール含有量(%)、表面張力( $\text{mN/m}$  (dyne/cm))を示している。プリント媒体である記録紙に対する各インクの浸透性は、Ka値が大きいものほど高くなる。つまり、表面張力が小さいものほど高くなる。

【0067】表1におけるKa値は、前述の如くブリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S(東洋精機製作所製)を用いて測定したものである。実験には、前述のキャノン株式会社のPB用紙を記録用紙として用いた。また、前述のキャノン株式会社のPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0068】ここで、「高浸透性インク」として規定される系のインクはアセチレノール含有割合が0.7%以上であり、浸透性に関して良好な結果が得られた範囲のものである。そして本実施態様のインクに担持させる浸透性の基準としては、「上乘せ系インク」のKa値、即ち1.0 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ) 未満とすることが好ましく、特に0.4 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ ) 以下が好ましい。

【0069】(染料の添加) 上記した態様のインクに染料を更に添加してもよい。即ち第1の顔料、第2の顔料及び第2の顔料を水性媒体に分散させるための分散剤を含むインクに対して更に染料を添加したインクは、後述する処理液との併用によってより優れた画像ドットを短い定着時間でプリント媒体上に形成することができる。また、第2の顔料の凝集力が第1の顔料の存在によって緩和されることは先に述べた通りであるが、染料の添加によって第2の顔料の凝集力がもう1段緩和され、インクの吸収性が普通紙等と比較して悪い記録媒体において生じ易い「ひび割れ」等のプリント画像の不均一を有効に抑えることができるものと考えられる。ここで用いることのできる染料としては例えば第1の顔料の表面に結合している基の極性と同極性の染料を採用することが好ましく、例えばアニオン性染料などが挙げられる。

【0070】(アニオン染料) 上記した様な本実施形態で使用できる水性媒体に対して可溶なアニオン染料としては、公知の酸性染料、直接性染料、反応性染料等が好適に使用される。また、特に好ましくは染料骨格構造として、ジスアゾまたはトリスアゾ骨格構造を有する染料を用いることが良い。またさらに、骨格構造の異なる2種以上の染料をもちいることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異なる範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。

【0071】(染料の添加量) また、染料の添加量としては、色材全体の5質量%~60質量%でよいが、第1及び第2の顔料を混合したことの効果をより有効に活用することを考慮すると、50質量%未満とすることが好ましい。更に普通紙上での印字特性を重視したインクとする場合には5質量%~30質量%とすることが好ましい。

【0072】(処理液) 次に、上記の態様に用い得る処理液の例としては、その処理液中に、前記インク中の少なくとも1つの顔料と反応する多価金属イオンあるいは塩を含む。この多価金属イオンとしては多価陽イオンを好ましいものとして挙げることができる。多価陽イオンとしては例えば、 $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{+++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{La}^{++}$ ,  $\text{Nd}^{+++}$ 及びY<sup>+++</sup>からなる群から選ばれる少なくとも1つの多価金属陽イオンを用いることができる。これら陽イオンと結合して塩を形成することのできる、代表的かつ好ましい陰イオンとしては、例えば $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があるが、これに限られるものではない。ここに記した多価金属陽イオンを含有する有効な溶液は、その塩濃度が質量で約0.01~10%であることが好ましい。より好ましい塩濃度の範囲は1~5%である。更に好ましい塩濃度の範囲は1~3%である。

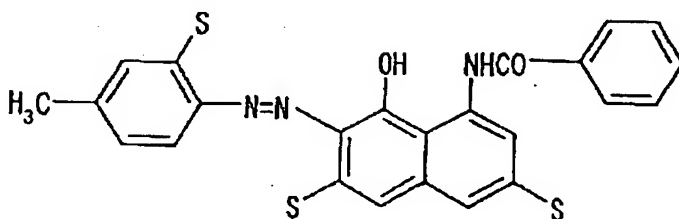
【0073】該処理液は、共に記録に用いるインクによって形成される画像の色調に影響を与えないような色

調、例えば無色であることを基本とする。しかし、処理液に色材を添加して、該処理液を積極的に画像形成に関与させることもまた本発明の実施態様の1つである。この場合、処理液の着色に用いることのできる色材の例は、直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料及び顔料を含む。特に、多価金属イオン及びその塩の少なくとも一方を含み、共に記録に用いるインク中の顔料の分散性を不安定化するという、本発明にかかる処理液の機能を考慮すると、多価金属イオンやその塩とは反応せずに可溶性が維持される色材を採用することが好ましい。このような色材の例は、例えば、C. I. アシッドイエロー23；C. I. アシッドレッド52、289；C. I. アシッドブルー9；C. I. リアクティブレッド180；C. I. ダイレクトブルー 189、199；

C. I. ベーシックイエロー 1、2、11、13、14、19、21、25、32、33、36、51；C. I. ベーシックオレンジ 2、15、21、22；C. I. ベーシックレッド 1、2、9、12、13、37、38、39、92；C. I. ベーシックバイオレット 1、3、7、10、14；C. I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、19、24、25、26、28、29、45、54、65；C. I. ベーシックグリーン1、4；C. I. ベーシックブラウン 1、12；C. I. ベーシックブラック2、8、更には下記一般式(I)で示されるマゼンタ染料等を含む。

【0074】

【化1】



.... (I)

なお、上記一般式(I)中、「S」は、 $-\text{SO}_3\text{X}$  (但し、Xは、アルカリ金属など)を表わす。

【0075】これらの水溶性染料は、1種類で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの水溶性染料の濃度は、例えば処理液全量に対して0.1~20質量%の範囲が好ましい。

【0076】前記処理液を構成するその他の成分としては前述した多価金属イオンあるいは塩の濃度、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでもよい。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、処理液全質量の5~60質量%、さらに好ましくは、5~40質量%が好適な範囲である。

【0077】そして本態様においては、該処理液はプリント媒体に対して高い浸透性を有する様に調整しておくことは、画像ドットのプリント媒体への定着速度の向上や定着性の改善を図る上で好ましいものである。そこで、処理液はその浸透速度がプリストウ法によるKa値で5.0 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2}$ )以上であることが好ましい。

【0078】本実施形態におけるインクおよび処理液のプリント媒体への付与順序は、基本的には、上述したようにプリント媒体にインクを付与するに先立って処理液が付与されるような順序であれば、上述した所定の効果を得ることができる。

【0079】この付与順序を定める具体的な構成に関し、例えばシリアルタイプのヘッドを用いる場合には、紙送りを挟んだ同一領域に対する複数回の走査によって上述の順序がそれぞれ実現される場合も、本発明の範囲に含まれるものである。

【0080】以上のように、本実施形態のインクは処理液のプリント媒体への付与に引き続いて付与されるが、このインクの付与数としては上述してきたような1滴に限定されるものではない。

【0081】例えば、処理液の付与に引き続いて、インクを2滴付与するものとしてもよく、その場合、好ましくは、これら2滴のうち、先行して付与されるインクは第1の顔料より第2の顔料の割合が多く、その後付与されるインクを、逆に第1の顔料の方が第2の顔料よりも割合が多いものとすることができる。

【0082】以上のようにインクを複数滴付与する場合には、その付与されるインクの総量を、1滴を付与する

場合にほぼ等しくするのが好ましい。換言すれば、本発明の実施形態によれば、複数に分割してインクを付与する場合、それぞれの滴の量が分割数に応じて少なくなっても、上述した所定の効果を得ることができる。

【0083】次に、本実施形態における処理液とインクとが付与される時間差は、上述した付与順序と同様、基本的に上述した本実施形態の各効果が現われる限りどのような時間差であっても本発明の範囲内に含まれる。

【0084】すなわち、処理液が付与されてからインクが付与されるまでの時間によって、インクと処理液との反応は種々の態様で生じる。例えば上記時間が短い場合でも、それらが重ねられて形成されるドットの周囲部、すなわちエッジ部では、顔料等と処理液の十分な反応を生じ本実施形態の各効果、特に「もや」を抑制する効果を少なくとも生じ得ることも観察されている。

【0085】このような点から、本明細書では、インクと処理液との「反応」とは全体的な反応のみならずエッジ部等一部において反応することも意味するものとする。さらに、プリント媒体中に浸透してから反応する場合も含むものとする。また、本発明においては、これらの全ての反応の態様が「液体状態で接する」という範疇に属するものと定義する。

【0086】本実施形態で付与されるインクの色相（種類）、濃度およびそれらの数は、上述した付与順序に従う限り任意に組合せることができる。例えばインクの種類としては、ブラック（Bk）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）を一般に用いることができ、また、それら各色について、濃、淡各インクを用いることができる。さらに具体的には、例えばイエローインク、マゼンタインクおよびシアンインクの少なくとも1つを本実施形態の混合インクとし、これに処理液を用い、この順序で付与する構成であってもよい。

【0087】本発明を適用可能なこのような組合せの中で、最も好ましい形態は、第1の顔料と第2の顔料の両方を含む混合インクをブラックインクとしたものである。この形態によれば、OD値増大、「もや」の抑制等の本実施形態の各効果が、文字等のキャラクタのプリント品位に対し最も有効に寄与できるからである。

【0088】また、これらのインク等をプリント媒体に付与する方法は、塗布、インク等を直接プリント媒体に接触させて付与する方法等、種々のものが考えられ、いずれの付与方法も本発明の範囲内のものであるが、最も好ましい形態はプリントヘッドを用いたインクジェット方式のものである。そして、この場合、吐出部としてのプリントヘッドの組合せおよびその配列は、上述した付与順序および処理液を含めたインクの種類に組合せに従って定めることができる。

【0089】具体的には、プリントヘッドがプリント媒体に対して相対的に移動する方向に、インクおよび処理液のヘッドを配列する構成によって上記付与順序等が可

能となる。

【0090】さらに、このような構成のより具体的構成として、搬送されるプリント媒体におけるプリント領域の全幅に対応した範囲でインク吐出口を配列した、いわゆるフルマルチタイプのプリントヘッドや、プリント媒体に対して走査のための移動を行うシリアルタイプのプリントヘッドのいずれも本発明に係る上述のインクおよび処理液の付与を可能とするものである。

【0091】また、これらのプリントヘッドのインク吐出方式としては、ピエゾ方式等、周知のいずれの方式のものも採用できるが、最も好しい形態は、熱エネルギーを利用してインクまたは処理液中に気泡を生じさせ、この気泡の圧力によってインクまたは処理液を吐出する方式のものである。

【0092】さらに、各プリントヘッドによって、インクおよび処理液が吐出されて重なる範囲は、通常、プリント画像等を構成する画素単位で制御されるため、上記インク等は同一位置に吐出されて重ねられる。しかし、本発明の適用は、このような構成には限られない。例えば、インクのドットの一部と処理液が重なり、本実施形態の所定の効果が生ずる構成や、各画素のデータに対して処理液を間引いて付与し、隣接画素から滲み等によって流入する処理液と顔料等が反応する構成も本発明の範囲に含まれる。換言すれば、記録媒体上において、本発明にかかるインクと処理液との反応をインクジェット画像の形成に活用する態様は、全て本発明の範囲内のものである。

【0093】（実施形態1-2）本発明の他の実施形態を次に説明する。

【0094】本実施形態は、上述した実施形態において処理液を浸透性の高いものとし、これによってより一層の高速定着を図ったものである。

【0095】高速定着は、プリント速度の高速化、すなわち、スループットの向上のための主要な構成である。プリントヘッドの駆動周波数やプリント媒体の搬送速度を増すことにより、直接的にはスループットの向上は可能である。しかし、プリントが完了し排紙されたプリント媒体上のインク等が未定着の場合は、その後の取扱いが不便であり、また、排紙したプリント媒体を積層する構成にあっては、未定着のインクによって他のプリント媒体を汚すおそれもある。

【0096】すなわち、このプリント速度の高速化に寄与する種々の要因の中で、直接的に想起されるものは、上述のように、プリントが完了したプリント媒体が排紙される速度であり、これはプリント媒体の搬送速度もしくはプリントヘッドの走査速度に依っている。すなわち、いわゆるフルマルチタイプのプリントヘッドを用いる装置にあっては、プリント動作におけるプリント媒体の搬送速度がそのまま排紙速度を意味し、また、シリアルタイプのプリントヘッドを用いる装置にあっては、走

査速度が結果としてプリントが完了したプリント媒体の排紙速度に結びつくことになる。そして、上記プリント媒体の搬送速度等は、プリントの解像度、すなわちドット密度を媒介として画素に対するインク吐出周期と相関するものである。すなわち、複数のプリントヘッドから吐出されるインクによって1つの画素のプリントを行う構成にあっては、上記解像度を固定して考えるとき、その画素に対する吐出周期と上記搬送速度等とが関連する。

【0097】本実施形態において、大きな浸透速度を有する処理液を用いることにより、特に、OD値向上等のためインクとして浸透速度の小さなものを採用した場合でも、比較的速い定着が可能となる。

【0098】（実施形態2）上記第1の実施形態は、第1の顔料および第2の顔料を含むインクを用いた形態を主として説明したが、該1の顔料および第2の顔料を別々のインクに含有させた形態もまた本発明の範疇のものである。

【0099】（実施形態2-1）本態様は、第1の顔料を含む第1のインク、第2の顔料を含む第2のインクおよび該第1ならびに第2のインクと反応する処理液をプリント媒体表面に互いが液体状態で接触する様に付与するものである。そしてそのときに、第1のインクと第2のインクの記録媒体への付与に先立って該処理液の付与するものであり、これによっても上記した本発明の種々の効果を得ることができる。なお、第1の顔料を含むインク及び第2の顔料を含むインクは、先の第1の実施態様で説明した各成分を用いて調製することができる。その際の顔料濃度も、先の第1の実施態様で説明した比率で用いることができる。

#### 【0100】

【実施例】本発明の実施例について、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこのような実施例に限らず、これらをさらに組み合わせたり、同様な課題を内包する他の分野の技術にも応用することができる。

【0101】（実施例1-1）図3は第1実施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。このプリント装置1は、プリント媒体としての記録媒体の搬送方向（同図中、矢印A方向）に沿って所定位置に配置された複数のフルラインタイプのプリントヘッド（吐出部）よりインクまたは処理液を吐出してプリントを行うインクジェットプリント方式を採用するものであり、後述する図4の制御回路に制御されて動作する。

【0102】ヘッド群101gの各プリントヘッド101S、101Bk、101C、101Mおよび101Yのそれぞれは、図中A方向に搬送される記録紙103の幅方向（図の紙面に垂直な方向）に約7200個のインク吐出口を配列し、最大A3サイズの記録紙に対しプリントを行うことができる。記録紙103は、搬送用モータにより駆動される一対のレジストローラ114の回転によってA方向に搬送され、一対のガイド板115により案内されてその先端のレジ合わせが行われた後、搬送ベルト111によって搬送される。エンドレスベルトである搬送ベルト111は2個のローラ112、113により保持されており、その上側部分の上下方向の偏位はプラテン104によって規制されている。ローラ113が回転駆動されることで、記録紙103が搬送される。なお、搬送ベルト111に対する記録紙113の吸着は静電吸着によって行われる。ローラ113は不図示のモータ等の駆動源により記録紙103を矢印A方向に搬送する方向に回転駆動される。搬送ベルト111上を搬送されこの間に記録ヘッド群101gによって記録が行われた記録紙103は、ストック116上へ排出される。

【0103】記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、処理液を吐出する処理液用ヘッド101S、上記実施形態1で説明したブラックのインクを吐出するヘッド101Bk、カラーインク用各ヘッド（シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y）が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクと処理液を吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能になる。

【0104】図4は、図3に示したフルラインタイプのプリント装置1の制御構成を示すブロック図である。

【0105】システムコントローラ201は、マイクロプロセッサをはじめ、本装置で実行される制御プログラムを格納するROM、マイクロプロセッサが処理を行う際にワークエリアとして使用されるRAM等を有し、装置全体の制御を実行する。モータ204はドライバ202を介してその駆動が制御され、図3に示すローラ113を回転させ、記録紙の搬送を行う。

【0106】ホストコンピュータ206は、本実施例のプリント装置1に対してプリントすべき情報を転送し、そのプリント動作を制御する。受信バッファ207は、ホストコンピュータ206からのデータを一時的に格納し、システムコントローラ201によってデータ読み込みが行われるまでデータを蓄積しておく。フレームメモリ208は、プリントすべきデータをイメージデータに展開するためのメモリであり、プリントに必要な分のメモリサイズを有している。本実施例では、フレームメモリ208は記録紙1枚分を記憶可能なものとして説明するが、本発明はフレームメモリの容量によって限定されるものではない。

【0107】バッファ209S、209Pは、プリントすべきデータを一時的に記憶するものであり、プリントヘッドの吐出口数によりその記憶容量は変化する。プリント制御部210は、プリントヘッドの駆動をシステムコントローラ201からの指令により適切に制御するためのものであり、駆動周波数、プリントデータ数等を制

御するとともに、さらには処理液を吐出させるためのデータも作成する。ドライバ211は、処理液を吐出させるためのプリントヘッド101Sと、それぞれのインクを吐出させるためのプリントヘッド101Bk、101C、101M、101Yの吐出駆動を行うものであり、プリント制御部210からの信号により制御される。

【0108】以上の構成において、ホストコンピュータ206からプリントデータが受信バッファ207に転送されて一時的に格納される。次に、格納されているプリントデータはシステムコントローラ201によって読み出されてバッファ209S、209Pに展開される。また、紙詰まり、インク切れ、用紙切れ等を異常センサ222からの各種検知信号により検知することができる。

【0109】プリント制御部210は、バッファ209S、209Pに展開された画像データを基にして処理液を吐出させるための処理液用データの作成を行う。そして、各バッファ209S、209P内のプリントデータ

および処理液用データに基づいて各プリントヘッドの吐出動作を制御する。

【0110】本実施例では、ヘッド101Bkから吐出されるブラックのインクについては、浸透速度の遅いインク（以下、本実施例では上乘せ系インクという）を用い、ヘッド101S、101C、101M、101Yからそれぞれ吐出される処理液およびシアン、マゼンタ、イエローの各カラーインクは各々浸透速度の速い処理液およびカラーインク（以下、本実施例では高浸透性インクという）を用いた。

【0111】本実施例で使用する処理液および各インクの組成は次の通りである。なお、各成分の割合は質量部で示したものである（各成分の合計は100質量部、以下同様）。

【0112】

【表2】

表2（処理液）

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸マグネシウム	3質量部
水	残部

【0113】

【表3】

表3（イエロー（Y）インク）

C. I. ダイレクトイエロー86	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0114】

【表4】

表4（マゼンタ（M）インク）

C. I. アシッドレッド289	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0115】

【表5】

表5（シアン（C）インク）

C. I. ダイレクトブルー199	3質量部
グリセリン	5質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
水	残部

【0116】

【表6】

表6 (ブラック (Bk) インク)

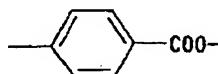
顔料分散液1	25質量部
顔料分散液2	25質量部
グリセリン	6質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

なお、このブラックインクの $K_a$ 値は $0.33 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$ であった。また、上記顔料分散液1および2は各々次のものである。

【0117】[顔料分散液1] 表面積が $230 \text{ m}^2/\text{g}$ でDBP吸油量が $70 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のカーボンブラック10gとp-アミノ安息香酸3.41gとを水72gによく混合した後、これに硝酸1.62gを滴下して $70^\circ\text{C}$ で攪拌した。数分後5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2 (アドバンティス社製) でろ過し、顔料粒子を十分に水洗し、 $90^\circ\text{C}$ のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度10質量%の顔料水溶液を作成した。以上の方法により、下記式に示した様に表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液を得た。

【0118】

【化2】



【顔料分散液2】 顔料分散液2は次のようにして調整したものである。分散剤としてスチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(酸価180、平均分子量12000)14部と、モノエタノールアミン4部と水72部を混合し、ウォーターバスで $70^\circ\text{C}$ に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は、高濃度溶液をあらかじめ作成しておき、希釈して希望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、分散剤の作用によって初めて水性媒体に分散可能なカーボンブラック(商品名:MCF-88、 $\text{pH} 8.0$ 、三菱化学製)10部を加え、30分間ブレミキシングを行った。次いで以下の操作を行ない、カーボンブラック(MCF

-88)が分散剤によって水性媒体に分散された顔料分散液2を得た。

分散機: サイドグラインダー (五十嵐機械製)

粉碎メディア: ジルコニアビーズ1mm径

粉碎メディアの充填率: 50% (体積)

粉碎時間: 3時間

遠心分離処理 ( $12000 \text{ RPM}$ 、20分間)

以上示した本実施例によるブラックのインクを用いることにより、自己分散型カーボンブラックと高分子分散剤で分散可能なカーボンブラックと高分子分散剤が混合され、かつ分散しているインクと、処理液とが反応することになる。

【0119】本実施例では、各プリントヘッドのインク吐出口は $600 \text{ dpi}$ の密度で配列され、また、記録紙の搬送方向において $600 \text{ dpi}$ のドット密度でプリントを行う。これにより、本実施例でプリントされる画像等のドット密度はロー方向およびカラム方向のいずれも $600 \text{ dpi}$ となる。また、各ヘッドの吐出周波数は $4 \text{ KHz}$ であり、従って、記録紙の搬送速度は約 $170 \text{ mm/sec}$ となる。さらに、混合インクのヘッド101Bkと処理液のヘッド101Sとの間の距離Di (図3参照)は、 $40 \text{ mm}$ であり、従って、処理液が吐出されてから、インクが吐出されるまでの時間は約 $0.24 \text{ sec}$ となる。

【0120】なお、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出あたり $15 \text{ pl}$  (ピコリットル)である。また、処理液Sを吐出してからブラックインクBkを吐出するまでの時間が0.1秒までの追試を行った場合に関しても、同様な結果を得ることができた。

【0121】(実施例1-2) 上記実施例1-1において、処理液およびブラックインクの組成を下記のように代えた以外は実施例1-1と同様にして実験を行なった。

【0122】

【表7】

表7 (処理液)

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸カルシウム	2質量部
水	残部

【0123】

【表8】



表 8 (ブラック (Bk) のインク)

顔料分散液 1	45 質量部
顔料分散液 2	5 質量部
グリセリン	6 質量部
ジエチレングリコール	6 質量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1 質量部
水	残部

なお、このブラックインクの  $Ka$  値は  $0.33 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$  であった。

【0124】(実施例 1-3) 上記実施例 1-1 において、処理液およびブラックインクの組成を下記の様に代

えた以外は実施例 1-1 と同様にして実験を行なった。

【0125】

【表 9】

表 9 (処理液)

グリセリン	7 質量部
ジエチレングリコール	5 質量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	2 質量部
硝酸カルシウム	2 質量部
水	残部

【0126】

【表 10】

表 10 (ブラック (Bk) のインク)

顔料分散液 1	45 質量部
顔料分散液 2	2.5 質量部
C. I. フードブラック 2	0.25 質量部
グリセリン	6 質量部
ジエチレングリコール	5 質量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1 質量部
水	残部

なお、このブラックインクの  $Ka$  値は  $0.33 \text{ (ml/m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2})$  であった。

【0127】(比較例 1) 上記実施例 1-1~1-3 に対する比較例として、実施例 1-1 と同様に調製した顔料分散液 2 のみを用いて以下の成分のインクを調製し

た。次いでこのインクを用いて、実施例 1-1 と同様の条件にて印字を行なった。なお本比較例においては処理液は使用しなかった。

【0128】

【表 11】

表 11 (ブラックインク)

顔料分散液 2	50 質量部
エチレングリコール	8 質量部
グリセリン	5 質量部
イソプロピルアルコール	4 質量部
水	残部

(比較例 2) 比較例 1 と同様に調製したインクを用いるとともに、インク吐出量が 1 吐出あたり約 30 p l のヘッドを Bk ヘッドに用い、1 画素当りのインク付与量を 30 p l とした以外は比較例 1 と同様にしてプリントを行った。上記実施例 1-1~1-3、比較例 1 及び比較

例 2 にて得られたプリント物の評価結果を下記表 12 に示す。

【0129】

【表 12】

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例 1	比較例 2
OD	1.42	1.40	1.42	1.00	1.35
耐水性 発現時間	数秒	数秒以内	数秒以内	1 時間程度	1 時間程度
定着性	0.5 秒	0.5 秒以下	0.5 秒以下	15 秒	40 秒
7g リング (It) の有無	A	A	A	A	A

なお、各実施例および各比較例でのプリントは、キャノ

ン株式会社製の P B 用紙に所定の画像をプリントし、黒

色部のOD値等を測定したものである。また、表12における評価項目のうち、OD値はマクベス濃度測定機を用いて測定したものであり、また、耐水性発現時間は、プリント後に水をたらしたときの画像くずれが目視にてほとんど認識できない時間であり、さらに、定着性はプリント物が排紙されたときの裏写りがなくなる時間である。更に、フェザリングはインクドットをルーペによって観察し、ドット周辺にモヤ状の部分の有無、フェザリングの有無を観察し、それらが観察されない場合には「A」、観察される場合を「B」と評価した。

【0130】表2からも明らかなように、本実施例のシステムの場合、従来の顔料インクによるプリント物と比較して、特に、OD値および耐水性発現時間や定着性に優れたプリント物が得られることが理解される。

【0131】このOD値については、分散剤を必要としない顔料と分散剤によって分散させられる顔料および高分子分散剤が混合したインクが、処理液が付与された後に付与される本実施例の場合、それらの混合による前述した効果を生じ、処理液が付与された後に、顔料のみあるいは染料のみを含むインクを付与した場合より高いOD値を得ることができる。

【0132】また、フェザリング（「もや」や「しみ出し」）の抑制やエッジ部のシャープネスについて、ヘッド101Sからの処理液の吐出からヘッド101Bkからのブラックインクの吐出までの時間によって比較した場合に関しても、本実施例にかかるシステムは優れているといえる。具体的には例えば、上記実施例1-1~1-3に関して、処理液が吐出されてからブラックインクBkが吐出されるまでの時間を0.1秒とした場合においても、ほぼ同様な評価結果を得られた。

【0133】以上説明したフルマルチタイプのプリント装置は、プリントヘッドがプリント動作において固定された状態で用いられ、記録紙の搬送に要する時間がほぼプリントに要する時間であるため、特に高速プリントに適したものである。従って、このような高速プリント機器に本発明を適用することによって、さらにその高速プリント機能を向上でき、しかも、OD値が高く、ブリーディングやモヤのない高品位のプリントを可能とするものである。

【0134】なお、本実施例のプリント装置は、最も一般的にはプリンタとして用いられるものであるが、これに限られず複写装置、ファクシミリ等のプリント部として構成可能であることは勿論である。

【0135】なお、以上の表12を参照して説明した本実施例の効果は、本例のようにブラック混合インクについて1つのヘッドを用いた構成に限らず、2ヘッドとし、各ヘッドの吐出量を約8pl、合計で約16plとした場合もほぼ同様の効果を得ることができる。

【0136】（実施例2）図5は本発明の第2の実施例に係るシリアルタイプのプリント装置5の構成を示す概

略斜視図である。すなわち、処理液をプリント媒体に付与した後に、インクを吐出して反応させるプリント装置は、上述のフルラインタイプのものに限らず、シリアルタイプの装置にも適用できることは明らかである。なお、図3に示した要素と同様の要素には同一の符号を付しその説明の詳細は省略する。プリント媒体である記録紙103は、給紙部105から挿入されプリント部126を経て排紙される。本実施例では、一般に広く用いられる安価な普通紙を記録紙103として用いている。プリント部126において、キャリッジ107は、プリントヘッド101S、101Bk、101C、101Mおよび101Yを搭載し、不図示のモータの駆動力によってガイドレール109に沿って往復移動可能に構成されている。プリントヘッド101Sは、前述の実施形態で説明した処理液を吐出する。また、プリントヘッド101Bk、101C、101M、101Yはそれぞれ本発明にかかるブラックインク、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクをそれぞれ吐出するものであり、この順序で記録紙103にインク又は処理液を吐出するよう駆動される。

【0137】各ヘッドにはそれぞれ対応するインクタンク108S、108Bk、108C、108M、108Yからインク又は処理液が供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出口毎に設けられている電気熱変換体、すなわちヒータに駆動信号が供給され、これにより、インク又は処理液に熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインク又は処理液の吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ360dpiの密度で64個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙103の搬送方向Yとほぼ同方向、つまり、各ヘッドによる走査方向とほぼ垂直方向に配列されている。そして、各吐出口毎の吐出量は25plである。

【0138】以上の構成において、各ヘッド間距離は1/2インチであり、従って、ヘッド101Sと101Bkとの距離は1/2インチとなり、また、走査方向のプリント密度が720dpi、各ヘッドの吐出周波数は7.2KHzであることから、ヘッド101Sの処理液が吐出されてから、ヘッド101Bkのブラックインクが吐出されるまでの時間は0.05secとなる。

【0139】（実施例3）図3および図5に示した実施例を第1の顔料と第2の顔料の両方を含む混合インクではなく、第1の顔料および第2の顔料を個々に吐出する形態のものに応用した場合、図6に示すように、記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、処理液を吐出する処理液用ヘッド101S、ブラックの第1の顔料インク用ヘッド101Bk1、ブラックの第2の顔料インク用ヘッド101Bk2、カラーインク用各ヘッド（シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y）が、記録紙103の搬送方向Aに沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘ

ッドにより各色のインクと処理液を吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能になる。

【0140】本実施例では、ヘッド101Bk1および101Bk2からそれぞれ吐出されるブラックの第1の顔料インクおよび第2の顔料インクについては、浸透速度の遅い上乘せ系インクを用い、ヘッド101S、101C、101M、101Yからそれぞれ吐出される処理

液およびシアン、マゼンタ、イエローの各カラーインクは各々浸透速度の速い、高浸透性処理液および高浸透性カラーインクを用いる。

【0141】本実施例で使用する第1、第2のインク及び処理液の組成は下記の通りである。

【0142】

【表13】

表13 (処理液)

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸カルシウム	2質量部
水	残部

【0143】

【表14】

表14 (ブラックの第1の顔料インク (Bk1))

顔料分散液1	50質量部
グリセリン	6質量部
ジエチレングリコール	5質量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
水	残部

なお、このブラックインクのK<sub>a</sub>値は0.33 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>) であった。また、上記顔料分散液1および2は各々次のものである。

【0144】

【表15】

表15 (ブラックの第2の顔料インク (Bk2))

顔料分散液2	50質量部
エチレングリコール	8質量部
グリセリン	5質量部
イソプロピルアルコール	4質量部
水	残部

以上示した本実施例によるブラックの第1の顔料インクおよび第2の顔料インクを用いることにより、紙に対して処理液が付与された後に、各々が同極性を帯びた第1の顔料、第2の顔料及び高分子分散剤が混合されつつ反応することになる。

【0145】本実施例では、処理液のヘッド101Sと顔料インクのヘッド101Bk1との間の距離D<sub>i</sub> (図6参照) は、40mmであり、従って、処理液が吐出されてから、ブラックインクBk1が吐出されるまでの時間は約0.24secとなる。なお、各プリントヘッドの吐出量は、Bkヘッド以外は1吐出当たり15plであり、各Bkヘッドは1吐出当たり約10plとした。従って、Bk1及びBk2のヘッドで1画素を形成した場合にはBkインクは合計で約20pl付与されることになる。

【0146】このような装置およびインクを用いて得られたプリント物を上記実施例1-1~1-3と同様にして評価したところ、ODの若干の向上がみられた他は、他の実施例とほぼ同等の結果が得られた。

【0147】(実施例4) 図7は、記録媒体上の処理液が付与された領域に対して、第1の顔料を含むインクと

第2の顔料を含むインクとをプリント媒体上で混合させるプロセスに用い得るシリアルタイプのプリント装置5の構成を示す概略斜視図である。すなわち、かかるプロセスに用い得るプリント装置は、上述のフルラインタイプのものに限らず、シリアルタイプの装置にも適用できることは明らかである。なお、図6に示した要素と同様の要素には、同一の符号を記してその説明の詳細は省略する。

【0148】プリント媒体である記録紙103は、給紙部105から挿入されプリント部126を経て排紙される。本実施例では、一般に広く用いられる安価な普通紙を記録紙103として用いている。プリント部126において、キャリッジ107は、プリントヘッド101S、101Bk1、101Bk2、101C、101Mおよび101Yを搭載し、不図示のモータの駆動力によってガイドレール109に沿って往復移動可能に構成されている。プリントヘッド101Sは、処理液を吐出し、プリントヘッド101Bk1はブラックの第1の顔料インクを吐出し、プリントヘッド101Bk2はブラックの第2の顔料インクを吐出する。またプリントヘッド101S、101C、101M、101Yはそれぞれ

処理液、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクをそれぞれ吐出するものであり、この順序で記録紙 103 に処理液ならびにインクを吐出するよう駆動される。

【0149】各ヘッドにはそれぞれ対応するインクタンク 108S、108Bk1、108Bk2、108C、108M、108Y からインク又は処理液が供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出口毎に設けられている電気熱変換体（ヒータ）に駆動信号が供給され、これにより、インク又は処理液に熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインク又は処理液の吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ 360 dpi の密度で 64 個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙 103 の搬送方向 Y とほぼ同方向、つまり、各ヘッドによる走査方向とほぼ垂直方向に配列されている。そして、Bk インクの吐出口の吐出量は 15 pl、それ以外のインク及び処理液の吐出口毎の吐出量は 23 pl である。

【0150】以上の構成において、各ヘッド間距離は 1/2 インチであり、従って、ヘッド 101S とヘッド 101Bk1 との距離は 1/2 インチとなり、また、走査方向のプリント密度が 720 dpi、各ヘッドの吐出周波数は 7.2 KHz である場合、ヘッド 101S の処理液が吐出されてからヘッド 101Bk1 の顔料インクが吐出されるまでの時間は 0.05 sec となる。

【0151】

【発明の効果】本発明によると、第 1 の顔料と第 2 の顔料および第 2 の顔料を高分子分散剤を含むインクと、このインクと反応する多価金属イオンあるいは塩を含む処理液とを用いることで、高い OD を有し、エッジシャープネスに優れた画像を得ることができる。更に、従来の顔料インクの欠点とされていた遅い定着速度および不十分な定着性をも大幅に改善することができる。浸透速度の遅いインクを用いること自体の効果として、いわゆるフェザリングを抑制することもできる。また、本発明によれば、画像ドット周辺に「しみ出し」もしくは「もや」等が生じる事を極めて有効に抑えることができる。

【0152】また、処理液を高浸透性のものとすれば、比較的良好な定着性を得ることもできる。処理液の浸透速度を、プリストウ法による Ka 値で 5.0 (ml/m<sup>2</sup>・msec<sup>1/2</sup>) 以上にした場合には、処理液が比較的高い浸透性のものとなり、定着速度を速めることが可能となる。

【0153】処理液に比較的高い浸透性のものを用いることによって、第 1、第 2 のインク等と処理液との反応物も高い浸透性を示し、全体として浸透速度を速めることが可能となる。この結果、定着速度を増すことができ高速プリントを実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクと処理液とを反応させたときの反応物の「しみ出し」現象を推定的に説明する概念図である。

【図 2】本発明の一実施形態において処理液をプリント媒体に付与した後、インクを付与して処理液とインクとを反応させたときのドット形成を推定的に説明する概念図である。

【図 3】本発明の一実施例に係るプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図 4】図 3 に示したプリント装置の制御構成を示すブロック図である。

【図 5】本発明の一実施例に係るプリント装置の概略斜視図である。

【図 6】本発明の他の実施例にかかるプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図 7】本発明の他の実施例にかかるプリント装置の概略斜視図である。

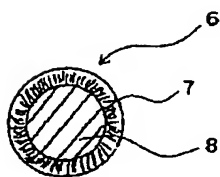
【符号の説明】

P	プリント媒体
S	処理液
Ip	顔料インク
SP	浸透先端
Di	顔料インクのヘッドと処理液のヘッドとの間の距離
1	プリント装置
5	プリント装置
6	処理液
7	もや
8	顔料インク
9	反応物
101g	ヘッド群
101 (Bk1、Bk2、S、C、M、Y)	プリントヘッド (吐出部)
103	記録紙
104	プラテン
105	給紙部
107	キャリッジ
108 (Bk、Bk1、Bk2、S、C、M、Y)	インクタンク
109	ガイドレール
111	搬送ベルト
112、113	ローラ
114	レジストローラ
115	ガイド板
116	ストッカ
126	プリント部
201	システムコントローラ
202	ドライバ
204	モータ
206	ホストコンピュータ
207	受信バッファ
208	フレームメモリ
209S、209P	バッファ

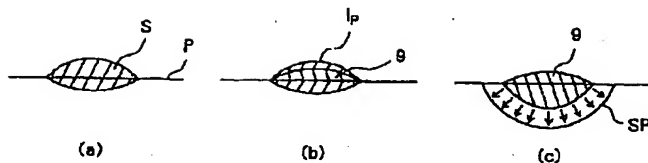
210 プリント制御部  
211 ドライバ

222 異常センサ

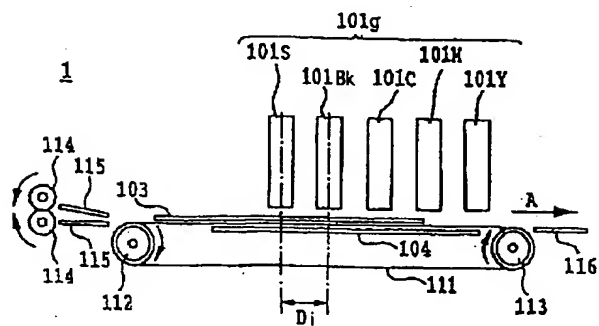
【図1】



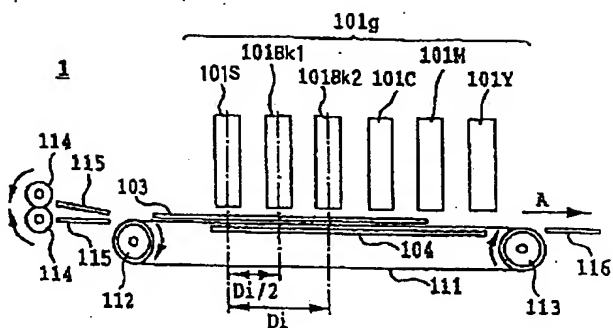
【図2】



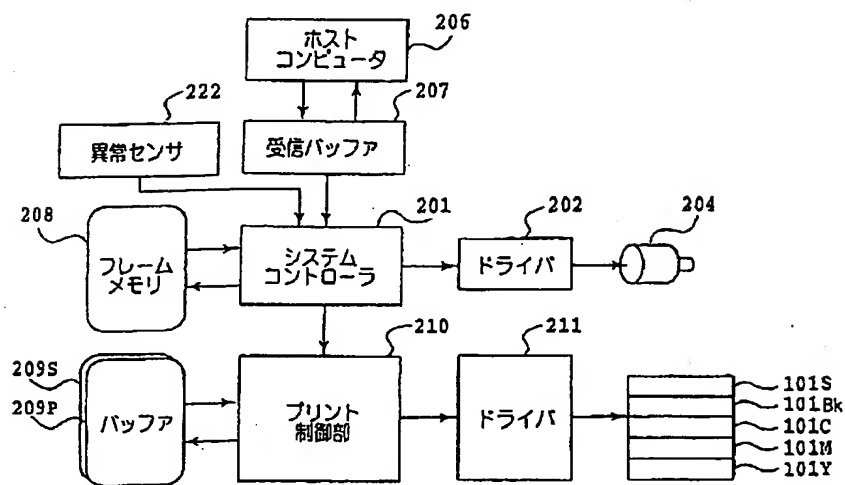
【図3】



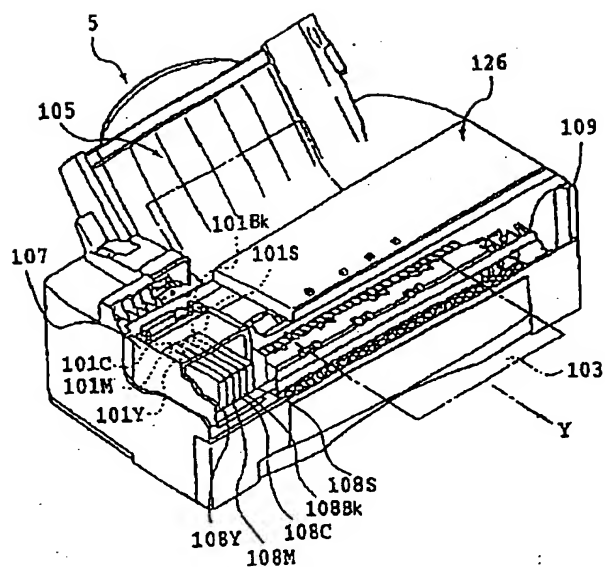
【図6】



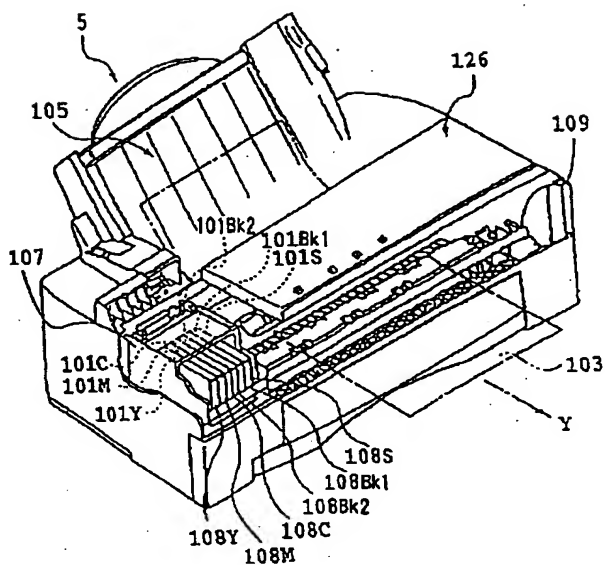
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 坪井 仁  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01 HA42  
2H086 BA02 BA05 BA55 BA59 BA60  
BA62  
4J039 AD01 AD03 AD06 AD08 AD09  
AD13 AD14 AD15 AD23 BA04  
BA12 BA13 BA29 BA35 BA37  
BC06 BC19 BC33 BC41 BC54  
BC56 BE01 BE02 BE03 BE04  
BE12 BE22 CA06 EA43 EA48  
GA24



**INK JET PRINTING METHOD**

Patent Number: JP2002079740  
Publication date : 2002-03-19  
Inventor(s): KOITABASHI NORIFUMI; FUJIMOTO YASUNARI; TSUBOI HITOSHI  
Applicant(s): CANON INC  
Requested Patent: ☐ JP2002079740  
Application Number: JP20010188204 20010621  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B41M5/00; B41J2/01; C09D11/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink jet printing method for obtaining a more higher quality print by a method wherein an ink jet recording technique employing a pigment ink and a processing liquid is utilized.

**SOLUTION:** By giving an ink including a self-dispersion type pigment and a pigment dispersed by a polymer dispersant or the combination of the ink including the self-dispersion type pigment and the ink including the pigment dispersed by the polymer dispersant on a printing medium after the giving of the processing liquid, which instabilizes the dispersed state in the water-based medium of the pigment onto the printing medium, these inks are mixed together under liquid state on the printing medium, resulting in insolubilizing the pigment.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-079740

(43)Date of publication of application : 19.03.2002

1)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01  
C09D 11/00

1)Application number : 2001-188204

(71)Applicant : CANON INC

2)Date of filing : 21.06.2001

(72)Inventor : KOITABASHI NORIFUMI  
FUJIMOTO YASUNARI  
TSUBOI HITOSHI

3)Priority

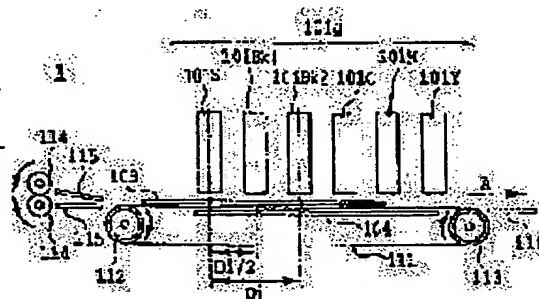
Priority number : 2000187017 Priority date : 21.06.2000 Priority country : JP

## 4) INK JET PRINTING METHOD

7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet printing method for obtaining a more higher quality print by a method wherein an ink jet recording technique employing a pigment ink and a processing liquid is utilized.

SOLUTION: By giving an ink including a self-dispersion type pigment and a pigment dispersed by a polymer dispersant or the combination of the ink including the self-dispersion type pigment and the ink including the pigment dispersed by the polymer dispersant on a printing medium after the giving the processing liquid, which instabilizes the dispersed state in the water-sed medium of the pigment onto the printing medium, these inks are mixed together under liquid state on the printing medium, resulting in solubilizing the pigment.



## GAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

Claim(s)

- Claim 1] In the ink-jet print method including the process which records a picture on a print medium It has 2nd process; which makes the processing liquid containing either [ at least ] 1st process; which makes ink adhere on a print medium using the ink-jet record method and polyvalent metal ion or its salt adhere on this print medium. This 1st process is performed so that it may continue at this 2nd process and this ink and this processing liquid may touch in the state of a liquid on this print medium. this ink The macromolecule dispersant for distributing the 1st pigment, 2nd pigment, and this 2nd pigment in a water medium, Both \*\*\*\*\*, this 1st pigment, and this 2nd pigment are contained in this ink in the state of distribution. This 1st pigment is a pigment of self-distributed type with which at least one anionic species is combined with the front face of this 1st pigment through direct or other atomic groups. This 2nd pigment is a pigment which this water medium can be made to distribute with a macromolecule dispersant. This macromolecule dispersant contains either [ at least ] the macromolecule dispersant of the basis combined with the front face of this 1st pigment, and like-pole nature, or the macromolecule dispersant of Nonion nature. this processing liquid The ink-jet print method characterized by being what destabilizes the distributed state of one [ which is contained in this ink / at least ] pigment when it is given so that this processing liquid and this ink may touch in the state of a liquid on a print medium.
- Claim 2] The ink-jet print method according to claim 1 which is at least one polyvalent metal cation chosen from the group which this polyvalent metal ion becomes from calcium<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, nickel<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Zn<sup>+++</sup>, Ba<sup>++</sup>, aluminum<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, La<sup>++</sup>, Nd<sup>+++</sup>, and Y<sup>+++</sup>.
- Claim 3] The ink-jet print method according to claim 1 or 2 that this salt is a salt of at least one anion and polyvalent metal cation which are chosen from Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>.
- Claim 4] The ink-jet print method according to claim 1 to 3 that this salt concentration is 0.01 - 10% of range on the basis of the total mass of this processing liquid.
- Claim 5] The ink-jet print method according to claim 4 that this salt concentration is 1 - 5% of range.
- Claim 6] The ink-jet print method according to claim 5 that this salt concentration is 1 - 3% of range.
- Claim 7] The aforementioned processing liquid is the ink-jet print method according to claim 1 to 6 that the osmosis speed is more than 5.0 (ml/m<sup>2</sup> and msec 1/2) in Ka value by the Bristow method.
- Claim 8] This ink is the ink-jet print method according to claim 1 to 7 that the osmosis speed is under one (ml/m<sup>2</sup> and sec 1/2) in Ka value by the Bristow method.
- Claim 9] Ink-jet print method:-COOM given in any of the claims 1-8 whose aforementioned anionic machines are at least one chosen from the anionic machines shown below they are, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>HM, and -PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> (such M expresses independently a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or organic ammonium, respectively).
- Claim 10] The aforementioned atomic group is the ink-jet print method according to claim 1 to 9 which is the phenylene machine which may have the phenylene group which may have the alkylene machine of carbon numbers 1-10, and a substituent, or a substituent.
- Claim 11] The ink-jet print method according to claim 1 to 10 that 80% or more of the particle of the 1st pigment of the above is the particle size of 0.05-0.3 micrometers.
- Claim 12] The ink-jet print method according to claim 11 that 80% or more of the particle of the 1st pigment of the above is the particle size of 0.1-0.25 micrometers.
- Claim 13] The ink-jet print method according to claim 1 to 12 currently distributed when the 2nd pigment of the above sorbs a macromolecule dispersant on the front face.
- Claim 14] The ink-jet print method according to claim 1 to 13 that the aforementioned macromolecule dispersant is either [ at least ] a sulfonic-acid system macromolecule dispersant or a carboxylic-acid system macromolecule dispersant.
- Claim 15] The ink-jet print method according to claim 1 to 14 that the 2nd pigment of the above contains two kinds of

ments with which structures differ at least.

claim 16] The amount of the sum total with the 1st pigment in this ink and the 2nd pigment is the ink-jet print method according to claim 1 to 15 which is 0.1 - 15% on the basis of the total mass of this ink.

claim 17] The ink-jet print method according to claim 16 that the amount of the sum total with the 1st pigment in this ink and the 2nd pigment is 1 - 10% on the basis of the total mass of this ink.

claim 18] The ink-jet print method according to claim 1 to 17 that the ranges of the rate of a mass ratio of this 1st pigment and the 2nd pigment are 5 / 95 - 97/3.

claim 19] The ink-jet print method according to claim 18 that the ranges of the rate of a mass ratio of this 1st pigment and the 2nd pigment are 10 / 90 - 95/5.

claim 20] The ink-jet print method according to claim 19 that the ranges of the ratio of this 1st pigment and the 2nd pigment are 9 / 1 - 4/6.

claim 21] The ink-jet print method containing more this 1st pigment than this 2nd pigment according to claim 1 to 20.

claim 22] Either [ at least ] this 1st pigment or the 2nd pigment is the ink-jet print method according to claim 1 to 21 which is carbon black.

claim 23] The ink-jet print method according to claim 1 to 22 that this ink contains the color further.

claim 24] The ink-jet print method according to claim 23 that this color is an anionic color.

claim 25] The ink-jet print method according to claim 24 that this anionic color is at least one chosen from acid dye, a substantivity color, and a reactive dye.

claim 26] The ink-jet print method according to claim 24 that this anionic color has a JISUAZO frame or a tris azo frame.

claim 27] In the ink-jet print method including the process which gives each of the 1st ink, the 2nd ink, and processing liquid so that each may contact in the state of a liquid on a print medium It is that to which this 1st ink contains the self-distributed pigment with which at least one anionic machine is combined with the front face of a pigment particle through direct or other atomic groups in a water medium as the 1st pigment. this 2nd ink The 2nd pigment, The macromolecule dispersant for distributing this 2nd pigment is included in a water medium. It is what this 2nd pigment may distribute in this water medium with this macromolecule dispersant. This macromolecule dispersant contains either [ at least ] the macromolecule dispersant of the basis combined with the front face of this 1st pigment, and like-pole nature, or the macromolecule dispersant of Nonion nature. When this processing liquid is given so that this processing liquid, this 1st ink, and the 2nd ink may touch in the state of a liquid on a print medium including either [ at least ] polyvalent metal ion or its salt It is what destabilizes one [ at least ] distributed state of the pigment contained in each of the 1st ink and the 2nd ink. And the ink-jet print method characterized by performing grant to the print medium of this processing liquid in advance of the grant to the print medium of this 1st ink and this 2nd ink.

---

translation done.]

## NOTICES \*

Japanese Patent Office is not responsible for any errors or omissions caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

---

 DETAILED DESCRIPTION
 

---

## Detailed Description of the Invention]

[001]

In the technical field to which invention belongs] this invention relates to the ink-jet print method which prints a character, a picture, etc. on print media, such as a print form and an OHP form, using the liquid (processing liquid is referred hereafter) made to insolubilize the ink containing color material, and the coloring material in this ink in detail about the ink-jet print method.

[002]

Description of the Prior Art] it is a low running cost in low noise, an ink-jet print method can be printed high-speed, and the miniaturization of equipment is easy for it, and it is easy to colorize -- etc. -- it is the method which has various advantages and is widely used in the printer, the copying machine, etc. Generally by such printer, the ink used from various points, such as print grace, such as print properties, such as a regurgitation property and fixing nature, bleeding of a printed picture, and optical reflection density, coloring nature, is chosen. By the way, it is just going to be known widely that ink will be divided roughly into two kinds, color ink and pigment ink, by the color material to contain.

[003] Among these, pigment ink is excellent in water resistance and lightfastness compared with color ink, and has an advantage, such as making clear character grace possible. On the other hand, as compared with color ink, fixing to a print medium takes time, or, as for pigment ink, the inclination for the size of the ink dot by which the scratch-proof nature of the picture after fixing is also formed on a print medium of the ink which may not be enough and is breathed out by discharging from a nozzle to become small is seen. That is, the pigment contained in pigment ink is made to overcome the intermolecular force which usually mainly acts between the pigment particles which bring about condensation of a pigment particle using the electric repulsive force of a macromolecule dispersant etc., and is stably distributed in ink. Therefore, it is desirable to add a macromolecule dispersant according to the amount of a pigment in

[004] Usually, in the paper, if the ink-jet recording method is used and printed in the paper, pigments will condense on the paper by osmosis on the paper of the solvent of ink, such as moisture, and evaporation into air. Under the present circumstances, the cohesive force of ink becomes strong, so that there are many amounts of the macromolecule dispersant contained in ink as behavior of the ink in the paper. Therefore, the path of the ink dot formed on a print medium in the ink which has the fixed volume breathed out from the ink-jet head serves as a dot configuration still near the configuration where it was distorted at the time of becoming small and colliding with paper. Therefore, in order to obtain the ink dot of the diameter of a dot required for record which has sufficient record concentration to form a picture, and does not have generating of white \*\*\*\* etc., it is necessary to adjust the regurgitation volume of the ink from an ink-jet head to oversized. However, even if it performed such adjustment, delay of fixing to the print medium of ink is conjointly caused with the fall of the permeability to Kaminaka by the cohesive force of the pigment particle to which the macromolecule dispersant stuck being strong, or the scratch-proof nature of a record picture might be reduced.

[005] In order to aim at expansion of the diameter of a dot, and improvement in fixing nature, also making ink contain penetrating agent for the purpose of improvement in the permeability to the print medium of ink is considered. However, this may concur with the phenomenon which is not desirable, when aiming at high-definition record pictures, such as degradation (degradation of circumference [ dot ] configurations, such as the so-called feathering) of a dot configuration, and osmosis (the so-called strike-through) of the ink to the rear face of paper. Moreover, since color material permeates the interior of a print medium, even if the diameter of a dot becomes comparatively large, OD of an ink dot does not become not much high in many cases. Moreover, in the application to the business use of an ink jet printer for which positive expansion will be achieved from now on, it is expected that much more improvement in printing speed is called for. In process in which a record medium [ finishing / be / inadequate / the fixing nature to the

word medium of ink / printing /, for example ] is discharged continuously, and the laminating is then carried out one by one from the ink jet printer. The laminating of the 2nd record medium discharged before fixing of the ink of the front face of the 1st record medium discharged previously following on this 1st record medium is carried out to the printing face of this 1st record medium. Possibility that the problem that the picture of the 1st record intermediation body surface is confused, or the ink of the 1st record medium adheres to the rear face of the 2nd record medium will arise can be considered.

006] Furthermore, the ink using the pigment of self-distributed type is proposed, and although expansion of the diameter of a dot can be aimed at compared with the ink containing the pigment distributed by said dispersant in this ink, probably because the cohesive force of the pigment in the paper is weak, it cannot be said that it is still enough.

007] Thus, it can be told to the print method which fills with high level the high optical density of various elements which influence the grace of a record picture, for example, the fixing nature of ink, expansion of the diameter of an ink dot, the homogeneity of the concentration within an ink dot, and the ink dot itself etc. that the room of research and development is much left behind.

008] The method of on the other hand giving ink and this ink, and the processing liquid that react on this print medium in ink-jet print technology for the purpose of much more improvement in printing grace or picture grace (for example, the water resistance of the picture on a print medium, improvement in optical density (OD), etc.) so that this ink and this processing liquid react on a print medium is proposed until now, and is put in practical use.

009] [Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention persons performed examination energetic about the ink-jet record technology which used together the processing liquid which has the reactivity of pigment ink and this pigment ink that destroys the pigment dispersibility of this pigment ink at the time of record that a technical problem peculiar to pigment ink should be solved, harnessing the property which was excellent in pigment ink. As part of the examination, after giving processing liquid to a print medium front face, the record process which gives pigment ink so that it may be mixed with this processing liquid on this print medium in the state of a liquid was carried out. The picture acquired as a result was observed even when grace fell rather than the picture which may be unable to satisfy about the quality and was formed by the pigment ink independent. In the combination of the pigment ink which specifically contains the pigment distributed in the aqueous medium with the macromolecule dispersant as pigment ink, this pigment ink, and the processing liquid which reacts, there was a case where the fall of the optical density (OD) to which an area factor of an ink dot originates in a small thing was accepted. Although the reason which such a phenomenon produces is not clear, it is thought that it will be because the condensation on the print medium of the pigment in ink is sharply promoted with processing liquid.

010] Therefore, although an area factor can be enlarged by increasing the amount of placing of pigment ink and improvement in OD can be aimed at, it may be admitted that fixing nature is inferior in this case. Moreover, in a part for a side edge of the dot on the print medium obtained with the combination of the pigment ink which contains the pigment of self-distributed type as pigment ink, this pigment ink, and processing liquid which reacts, the phenomenon called "the so-called exudation" or so-called "mist" arose, and a clear dot might not be obtained. Drawing 1 is the schematic diagram of the dot which this "exudation" and "mist" produced, and "mist" section 7 by "exudation" is served around the reaction section of central pigment ink 8 and processing liquid 6. Drawing 2 is drawing which explains the generating mechanism of this phenomenon in presumption.

011] If the pigment ink Ip which does not contain a macromolecule dispersant is given in piles to the position where a processing liquid S was given including a self-distributed pigment after processing liquid S is given to the print media P (especially regular paper etc.), generation of a reactant 9 will start (refer to drawing 2 (b)). And while this reaction advances, as shown in this drawing (c), "exudation" of a radial is mostly produced from the dot of a circle configuration, and it will be in the state by the reactant where "mist" started the circumference, by the whole dot. Since such "exudation" or "mist" is similarly recognized to be well-known feathering, an appearance top degrades print grace.

012] It is guessed that the "exudation" or the "mist" which were mentioned above are the phenomena chemical or following in micro. Although dispersant-less pigment ink has a comparatively large reaction rate in a reaction with the processing liquid, the pigment which was being distributed for this reason produces distributed destruction in an instant and the cluster of a reactant is generated, the reactant of the shape of a detailed particle is also produced with this. And since the reactant of the shape of this particle flows out with expansion at the nose of cam SP of osmosis to the print medium of the processing liquid shown in drawing 2 (c), it is thought that "above-mentioned exudation" and above-mentioned "mist" appear as the result.

013] Thus, it was difficult for the event which this invention persons cannot predict to arise and to acquire a high-definition ink-jet record picture only by combining pigment ink and processing liquid simply. And for achievement of the desired end of improving the fault of pigment ink, this invention persons have recognized that the further ED is



quired, harnessing the advantage of pigment ink using the ink-jet record technology using processing liquid.

014] Moreover, when the expansion to the business field of an ink jet printer is taken into consideration, it is thought that much more improvement in printing speed comes to be required. One of the big technical problems in such a high speed printer is the fixing nature to the record medium of ink. When fixing nature is bad, printing on the previous front face of a record medium is soiled, or the situation of the ink of the record medium with which the point was discharged on the rear face of a consecutive record medium in process in which the laminating of the consecutive record medium is carried out by the record-medium front face [ finishing / printing ] discharged previously adhering arises, and deterioration of printing grace and the fine sight of printed matter may be spoiled.

015] this invention is made in view of the new technical knowledge found out by this invention persons who described above, and it aims at offering the ink-jet print method for obtaining a more nearly quality print using the ink-jet record technology using pigment ink and processing liquid.

016] Moreover, this invention sets it as other purposes to offer the ink-jet print method which enables high-speed printing to the record medium of ink, without spoiling the grace of a print object.

017]

[means for Solving the Problem] One embodiment of the ink-jet print method that the above-mentioned purpose can be attained In the ink-jet print method including the process which records a picture on a print medium It has 2nd process; which makes the processing liquid containing either [ at least ] 1st process; which makes ink adhere on a print medium using the ink-jet record method and polyvalent metal ion or its salt adhere on this print medium. This 1st process is performed so that it may continue at this 2nd process and this ink and this processing liquid may touch in the state of a liquid on this print medium. this ink The macromolecule dispersant for distributing the 1st pigment, 2nd pigment, and 3rd pigment in a water medium, Both \*\*\*\*\* this 1st pigment, and this 2nd pigment are contained in this ink in the state of distribution. This 1st pigment is a pigment of self-distributed type with which at least one anionic basis is combined with the front face of this 1st pigment through direct or other atomic groups. This 2nd pigment is a pigment which this water medium can be made to distribute with a macromolecule dispersant. This macromolecule dispersant contains either [ at least ] the macromolecule dispersant of the basis combined with the front face of this 1st pigment, and like-pole nature, or the macromolecule dispersant of Nonion nature. this processing liquid When it is given so that this processing liquid and this ink may touch in the state of a liquid on a print medium, it is characterized by being what stabilizes the distributed state of one [ which is contained in this ink / at least ] pigment.

018] Moreover, other embodiments of the ink-jet print method that the above-mentioned purpose can be attained In the ink-jet print method including the process which gives each of the 1st ink, the 2nd ink, and processing liquid so that each may contact in the state of a liquid on a print medium It is that to which this 1st ink contains the self-distributed pigment with which at least one anionic machine is combined with the front face of a pigment particle through direct or other atomic groups in a water medium as the 1st pigment. this 2nd ink The 2nd pigment, The macromolecule dispersant for distributing this 2nd pigment is included in a water medium. It is what this 2nd pigment may distribute in this water medium with this macromolecule dispersant. This macromolecule dispersant contains either [ at least ] the macromolecule dispersant of the basis combined with the front face of this 1st pigment, and like-pole nature, or the macromolecule dispersant of Nonion nature. When this processing liquid is given so that this processing liquid, this 1st ink, and the 2nd ink may touch in the state of a liquid on a print medium including either [ at least ] polyvalent metal ion or its salt It is what destabilizes one [ at least ] distributed state of the pigment contained in each of this 1st ink and the 2nd ink. And it is characterized by performing grant to the print medium of this processing liquid in advance of the contact to the print medium of this 1st ink and this 2nd ink.

019] According to each mode concerning this invention which was described above, an area factor can be large, and resolution can be very high, and the more nearly high-definition picture by which "mist" was moreover eased can be acquired, and various merits, such as improvement in scratch-proof nature and improvement in fixing nature, can be obtained.

020] Although the reason for the ability to acquire such an effect according to these embodiments is not clear, this invention persons are checking the following facts by much experiments which revolve this invention.

021] That is, if the ink which contains the 1st pigment and 2nd pigment in the portion which gave this processing liquid is given so that it may touch so that both may lap in the state of a liquid or after giving the processing liquid containing polyvalent metal ion or its salt to a print medium, an ink dot will spread comparatively greatly into the portion which gave processing liquid, and will turn into an ink dot which has a big path.

022] The pigment ink of macromolecule distributed type and the ink containing polyvalent metallic salt are given so that it may contact on a print medium, and the technology of suppressing the color mixture (bleeding) in the boundary portion of a unique picture is indicated by for example, the USP5518534 grade by destroying the distributed stability of this pigment. However, by examination of this invention persons, formation of the ink dot which has a big path which is served in each mode of the above-mentioned this invention was not observed in the combination of ink which is

licated by the above-mentioned advanced technology.

023] this invention from these knowledge -- setting -- this -- although each pigment and polyvalent metal ion react and  
 024] 1st and 2nd pigments produce condensation by coexisting with the processing liquid containing polyvalent metal ion  
 a salt, they are guessed that the condensation effect of this polyvalent metal ion and each pigment is eased

024] That is, the condensation by the reaction of the condensation and the 2nd pigment system (a macromolecule  
 dispersant is also included) by the reaction of the 1st pigment and polyvalent metal ion, and polyvalent metal ion The  
 length differs and one strong condensation effect is eased by the weak agglutination reaction relatively [ another side ].  
 Furthermore, it is eased by existence of the 1st pigment and the powerful intermolecular force of the 2nd pigment in  
 action mixture is considered to be easy to diffuse ink in the longitudinal direction of space as the result.

025] Moreover, although "mist" is seldom observed by the reaction time of the processing liquid and the 1st pigment  
 containing polyvalent metal ion or a salt, consequently the diameter of a dot becomes large, there is almost no  
 generating of mist etc. and it is thought that edge sharpness becomes good.

026] Moreover, since the big diameter of a dot can be formed also in the few amount of ink as described above, it  
 is that it can do few, it waits for the macromolecule dispersant which becomes good [ fixing nature ] and is added in  
 c with use of the 1st pigment, and fixing nature will become much more good.

027] Moreover, in this mode, when processing liquid shall be excelled in the permeability over a print medium, fixing  
 nature and the diameter of a dot become what was further excellent. This is that the processing liquid which has  
 permeability to a print medium spreads promptly, and it is considered because a big dot can be formed early in order to  
 form the dot, while ink permeates, and it is easy to diffuse it and it reacts on a print medium front face, since a kind of  
 c absorbing layer is formed in the front face of a print medium.

028] Furthermore, in this mode, it is desirable to use the processing liquid which optimized polyvalent metal ion or  
 a concentration of a salt, and the amount of grants, when attaining much more high definition-ization.

029] If the concentration of polyvalent metal ion or a salt is about [ of the pigment concentration in ink ] 1/3, it does  
 not need to become what also has high enough OD, and does not need to make concentration high more than required.

030] Moreover, the one where the concentration of polyvalent metal ion or a salt is lower than pigment concentration  
 comes what also has desirable fixing nature. It is making it 1 / 8 - 1/2 to ink about the amount of grants of processing  
 liquid, and OD and edge sharpness become good and are desirable.

031] That is, it enables OD for there to be "no MOYA" highly and to form the very high-definition picture excellent  
 so in fixing nature on a print medium in short fixing time the above result.

032]

embodiments of the Invention] (Operation form 1-1) The ink-jet recording method concerning 1 operation form of this  
 invention The processing liquid containing the ink containing the 1st pigment and 2nd pigment, this ink, the polyvalent  
 metal ion that reacts, or a salt, It \*\*\*\*\*, this processing liquid is first given to a print medium, subsequently to this  
 print medium this ink is given, and the process which forms a picture dot is included by contacting this processing  
 liquid this ink in the state of a liquid, and making them react on this print medium.

033] (Ink) As an example of the ink which can be used for the above modes It is ink which contains the 1st pigment  
 and the 2nd pigment in the state of distribution in a water medium as a color material. This 1st pigment is a pigment of  
 self-distributed type with which at least one anionic basis is combined with the front face of this 1st pigment through  
 direct or other atomic groups. This 2nd pigment is a pigment which this water medium can be made to distribute with a  
 macromolecule dispersant. The ink which contains the macromolecule dispersant with which this ink contains either [ at  
 least ] the basis further combined with the front face of this 1st pigment, like-pole nature, i.e., an anionic macromolecule  
 dispersant, or the macromolecule dispersant of Nonion nature as a dispersant for distributing this 2nd pigment is  
 mentioned. Hereafter, this ink is explained one by one.

034] (The 1st pigment) the pigment of self-distributed type is stabilized to the liquid which mixed water, the water-  
 soluble organic solvent, or these, maintains a distributed state, without using dispersants, such as a water-soluble-  
 polymer compound, and points out a pigment which does not produce a pigment comrade's floc which causes trouble to  
 normal ink \*\*\*\* from the orifice using ink-jet record technology in this liquid

035] (Anionic self-distribution CB) What combined at least one anionic machine with the pigment front face through  
 direct or other atomic groups as such a pigment, for example is used suitably, and a concrete example contains the  
 carbon black which at least one anionic machine has combined with the front face through direct or other atomic groups.

036] As an example of the anionic machine combined with such carbon black, -COOM, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>HM, and -  
 SO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> grade (however, M in a formula expresses a hydrogen atom, alkali metal, ammonium, or organic ammonium)  
 are mentioned, for example.

037] As an alkali metal of the above "M", a lithium, sodium, a potassium, etc. are mentioned and monochrome or

nethylammonium, monochrome or triethyl ammonium, monochrome, or TORIMETA Norian ammonium is mentioned as organic ammonium of "M", for example.

038] In these anionic machines, since especially -COOM and -SO<sub>3</sub>M have the large effect of stabilizing the distributed state of carbon black, they are desirable.

039] By the way, as for the above-mentioned various anionic machines, it is desirable to use what was combined on the surface of carbon black through other atomic groups. As other atomic groups, the naphthylene machine which is not placed [ the phenylene group which is not replaced / the shape of a straight chain of the carbon atoms 1-12, a branched-chain alkylene machine substitution, or /, substitution, or ] is mentioned, for example. As an example of the substituent which may be combined with the phenylene group or the naphthylene machine here, the shape of a straight chain, a branched-chain alkyl group, etc. of carbon numbers 1-6 is mentioned.

040] As an example of the anionic machine combined on the surface of carbon black through other atomic groups, though -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOM, -PhSO<sub>3</sub>M, -PhCOOM, etc. are mentioned (however, Ph expresses a phenyl group and M is similarly defined as the above), of course, it is not limited to these, for example.

041] The carbon black which combined with the front face an anionic machine which was described above through direct or other atomic groups can be manufactured by the following methods.

042] That is, the method of oxidizing commercial carbon black by sodium hypochlorite is mentioned as a method of reducing -COONa into a carbon black front face.

043] Moreover, for example, as a method of combining -Ar-COONa basis (however, Ar expressing an aryl group.) with a carbon black front face, although the method of making the diazonium salt which made the nitrous acid act on a -I<sub>2</sub>-Ar-COONa basis, and combining with a carbon black front face is mentioned, of course, this invention is not necessarily limited to this.

044] By the way, as for especially the pigment (the 1st pigment) of self-distributed type that the ink concerning this operation gestalt is made to contain, it is desirable that the 80 0.05-0.3-micrometer% or more shall be the thing of the particle size which is 0.1-0.25 micrometers. The adjustment method of such ink is as having explained in full detail in the example mentioned later.

045] (The 2nd pigment) As for the 2nd pigment which can be used for the ink of this operation gestalt, the dispersion medium of ink and the pigment which can specifically be distributed by operation of a macromolecule dispersant to an aqueous medium are mentioned. That is, the pigment which the front face of a pigment particle may be made to distribute stably to an aqueous medium for the first time as a result to which the macromolecule dispersant stuck is used suitably. And as such a pigment, carbon black pigments, such as furnace black, lamp black, acetylene black, and channel black, are mentioned, for example as black pigment, for example. As an example of such a carbon black pigment, it is independent, or the following can be combined suitably and can be used, for example.

046] Carbon-black pigment: - Raeburn (Raven) 7000, Raeburn 5750, Raeburn 5250, Raeburn 5000ULTRA, Raeburn 4000, Raeburn 2000, Raeburn 1500, Raeburn 1250, Raeburn 1200, Raeburn 1190 ULTRA-II, Raeburn 1170, Raeburn 1155 (above made in Colombia);

Black PARUZU(Black Pearls) L, legal (Regal) 400R, legal 330R, legal 660R, Mogul (Mogul) L, MONAKU (Monarch) 700, MONAKU 800, MONAKU 880, MONAKU 900, MONAKU 1000, MONAKU 1100, MONAKU 1300, MONAKU 1400, VARUKAN (Valcan) XC-72R (above Cabot Corp. make);

The color black (Color Black) FW1, the color black FW2, color black FW2V, The color black 18, the color black V200, the color black S150, the color black S160, the color black S170, the pudding tex (Printex) 35, the pudding tex V, pudding tex 140U, pudding tex 140V, the special black (Special Black) 6, the special black 5, special black 4A, special black 4 (above Degussa make);

No.25, No.33, No. 40, No.47, No.52, No.900, No.2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (above Mitsubishi Chemical make).

047] As other black pigment, magnetic-substance particles, titanium blacks, etc., such as a magnetite and a ferrite, can be mentioned.

048] Moreover, blue pigment, red pigments, etc. can be used in addition to the black pigment described above.

049] (The amount of color material, quantitative ratio) this -- the amount of the color material which set the 1st and 2nd pigments -- the ink whole quantity -- receiving -- 0.1 to 15 mass % -- it is one to 10 mass % more preferably 5/100 (mass criteria) of ratios of the 1st pigment and the 2nd pigment is depended 95 - 97/3, and its range of 10 / 90 - 95/5 is more preferably desirable. It is the 1st pigment / 2nd pigment = 9 / 1 - 4/6 still more preferably.

050] Another, still more desirable range is a range with many 1st pigment. When there are many such 1st pigments, the ability including the reliability by there being little wetting of the regurgitation stability, especially regurgitation efficiency of a head, or a delivery side is demonstrated as well as the distributed stability as ink.

051] Moreover, since ink spreads on the surface of paper effectively, the ink with few 2nd pigment as behavior of the

in the paper to which the macromolecule dispersant stuck is presumed that the uniform thin film by the macromolecule dispersant is formed in a front face, and its scratch-proof nature of a picture also improves according to effect.

[52] It sticks to the macromolecule dispersant for making an aqueous medium distribute the 2nd pigment on the front face of the 2nd pigment, and what has the function for it to be stabilized to an aqueous medium and to make it distribute the 2nd pigment is used suitably. As an example of such a macromolecule dispersant, an anionic macromolecule dispersant and a Nonion nature macromolecule dispersant are mentioned.

[53] (Anionic macromolecule dispersant) The polymer of the monomer as a hydrophilic radical and the monomer as a hydrophobic radical, its salt, etc. are mentioned. As an example of the monomer as a hydrophilic radical, a styrene sulfonic acid, alpha, beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid, alpha, beta-ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid derivative, an acrylic acid, an acrylic-acid derivative, a methacrylic acid, a methacrylic-acid derivative, maleic acid, a maleic-acid derivative, an itaconic acid, an itaconic-acid derivative, a fumaric acid, a fumaric-acid derivative, etc. are mentioned, for example.

[54] Moreover, as an example of the monomer as a hydrophobic component, styrene, a styrene derivative, toluene, a vinyltoluene derivative, vinyl naphthalene, a vinyl naphthalene derivative, a butadiene, a butadiene derivative, an isoprene, an isoprene derivative, ethylene, an ethylene derivative, a propylene, a propylene derivative, the alkyl ester of an acrylic acid, the alkyl ester of a methacrylic acid, etc. are mentioned, for example.

[55] In addition, a salt is not limited to these here, although onium compounds, such as hydrogen, alkali metal, an ammonium ion, an organic ammonium ion, phosphonium ion, sulfonium ion, an oxonium ion, stibonium ion, TANNONIUM, and iodonium, etc. are specifically mentioned. Moreover, you may add suitably a polyoxyethylene chain, a hydroxyl group, an acrylamide, an acrylamide derivative, dimethylaminoethyl methacrylate, ethoxy ethyl methacrylate, butoxyethylmethacrylate, ethoxytriethylene methacrylate, methoxy polyethylene-glycol methacrylate, an alkyl pyrrolidone, a vinylpyridine, vinyl alcohol, alkyl ether, etc. to the above-mentioned polymer or its salt.

[56] (Nonion nature macromolecule dispersant) The example of a Nonion nature macromolecule dispersant contains a polyvinyl pyrrolidone, a polypropylene glycol, a vinyl-pyrrolidone-vinyl acetate copolymer, etc.

[57] Although the ink of this mode can be obtained by the 1st pigment's, 2nd above-mentioned pigment's, and above-mentioned macromolecule dispersant's choosing the combination suitably, and making it distribute and dissolve in an aqueous medium. In using the pigment of self-distributed type with which at least one anionic basis is combined on the surface of the pigment through direct or other atomic groups as the 1st pigment. By making a macromolecule dispersant contain at least combining one side chosen from an anionic macromolecule dispersant and the macromolecule dispersant Nonion nature, the stability of good ink is securable.

[58] Although the rate in the inside of the ink of the 2nd pigment and the macromolecule dispersant which distributes as a mass ratio and 5:0.5-5:2 are desirable, it is not restricted to it.

[59] (Aqueous medium) As an aqueous medium used as the dispersion medium of the pigment of the 1st and 2, the ink containing water independence or water, and the water-soluble organic solvent is used. As this water-soluble organic solvent, for example Methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, Alkyl alcohols of the carbon numbers 1-5, such as n-pentanol; A nethylformamide, Amides, such as a dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a hydroalcohols; tetrahydrofuran, Ether, such as a dioxane; A diethylene glycol, a triethylene glycol, A tetraethylene glycol, a dipropylene glycol, tripropylene glycol, Oxyethylene or oxypropylene copolymers, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol; Ethylene glycol, A propylene glycol, a trimethylene glycol, a triethylene glycol, The ethylene glycol; glycerol in which alkylene machines, such as 1, 2, and 6-hexane triol, contain 2-6 carbon atoms; The ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether, Low-grade alkyl ether, such as the diethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether and the triethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether; The triethylene-glycol dimethyl (or ethyl) ether, Low-grade dialkyl ether of polyhydric alcohol, such as the tetraethylene-glycol dimethyl (or ethyl) ether; A diethanolamine, Alkanolamines, such as a diethanolamine and a triethanolamine; sulfolane, N-methyl-2-pyrrolidone, pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone etc. is mentioned. These water-soluble organic solvents can be used as mixture, even if independent. although there is especially no limit about the content of the above-mentioned water-soluble organic solvent -- 60 mass [ of the ink whole quantity ] % -- 5 - 40 mass % is a suitable range still more preferably.

[60] (Permeability to the record medium of ink) this operative condition containing the various components explained above -- ink [ like ] When Ka value is adjusted to under one (ml-m-2 and msec-1/2) paying attention to the permeability over a print medium, have very uniform concentration by the combined use with the processing liquid mentioned later, and an edge is sharp. And the picture dot excellent in the fixing speed and fixing nature to a print medium can be obtained. The permeability over the print medium of ink is explained below.

061] It is the permeability of ink 1m<sup>2</sup> If expressed with the amount V of ink of a hit, it is known that the amount V of osmosis in the time t after breathing out an ink drop (a unit is a milliliter /m<sup>2</sup>=mum) is expressed by the Bristow method as shown below.

$$V = V_r + K_a \cdot t^{1/2} \quad (\text{however, } t > t_w) \quad (t - t_w)$$

Immediately after an ink drop trickles into a print medium front face, it is most that an ink drop is absorbed in a surface concavo-convex portion (portion of the granularity of the front face of a print medium), and the interior of a print medium is hardly permeated. Time in the meantime is [ the amount of absorption to  $t_w$  (wet time) and the concavo-convex section in the meantime ]  $V_r$ . If the elapsed time after dropping of an ink drop exceeds  $t_w$ , the amount V of osmosis will increase only the part proportional to the 1/2nd power of the time (t- $t_w$ ) which exceeded.  $K_a$  is the proportionality coefficient of this increment and shows the value according to osmosis speed.

062]  $K_a$  value was measured using the dynamic permeability testing device S of the liquid by the Bristow method (made in an Oriental energy machine factory). In this experiment, PB form of Canon, Inc. which is these people was used as a print medium (recording paper). This PB form is the recording paper which can be used for the both sides of a copying machine and LBP which used the electrophotography method, and the print using the ink-jet recording method.

063] Moreover, the same result was able to be obtained also to the PPC form which is an electrophotography form of Canon, Inc.

064]  $K_a$  value is decided by the kind of surfactant, the addition, etc. For example, ethyleneoxide - Permeability comes high by adding a nonionic surfactant called 2, 4, 7, the 9-tetramethyl-5-crepe de Chine -4, and 7-diol (ethylene oxide-2, 4 and 7, 9-tetramethyl-5-decyen-4, 7-diol) (it writes hereafter with a tradename "ASECHIRE Norian I" (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make)).

065] Moreover, when it is ink (a content rate is 0%) with which ASECHIRE Norian is not mixed, permeability is low and has a property as addition system ink specified later. Moreover, when ASECHIRE Norian EH is mixed at 1% of a content rate, it has the property which permeates the interior of the recording paper for a short time, and has a property high permeability ink specified later. And the ink with which ASECHIRE Norian EH is mixed at 0.35% of a content rate has a property as both middle half-permeability ink.

066] Table 1]

	$K_a$ 値 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ )	アセチレノール EH 含有量 (%)	表面張力 ( $\text{mN/m}$ )
乗せ系インク	1 未満	0 以上 0.2 未満	40 以上
浸透性インク	1 以上 5 未満	0.2 以上 0.7 未満	35 以上 40 未満
浸透性インク	5 以上	0.7 以上	35 未満

The above-mentioned table 1 shows  $K_a$  value, an ASECHIRE Norian content, and surface tension ( $\text{mN/m}$  (dyne/cm)) about each of "addition system ink", "half-permeability ink", and "quantity permeability ink." What has  $K_a$  value large [ the permeability of each ink to the recording paper which is a print medium ] becomes high. That is, what has small surface tension becomes high.

067]  $K_a$  value in Table 1 is measured using the dynamic permeability testing device S of the liquid by the Bristow method (made in an Oriental energy machine factory) like the above-mentioned. PB form of above-mentioned Canon, Inc. was used for the experiment as a record form. Moreover, the same result was able to be obtained also to the PPC form of above-mentioned Canon, Inc.

068] Here, an ASECHIRE Norian content rate is 0.7% or more, and the ink of the system specified as "quantity permeability ink" is the thing of the range from which the good result was obtained about permeability. And as criteria of the permeability which the ink of this embodiment is made to support, it is desirable to carry out to under  $K_a$  value of "addition system ink", 1.0 [ i.e., ], ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2}$  and  $\text{msec}^{-1/2}$ ), and below 0.4 ( $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2}$  and  $\text{msec}^{-1/2}$ ) is especially desirable.

069] (Addition of a color) You may add a color further in the above-mentioned ink of a mode. Namely, the ink which added the color further to the ink containing the dispersant for making a water medium distribute the 1st pigment, the 2nd pigment, and the 2nd pigment can form the picture dot which was more excellent with the combined use with the processing liquid mentioned later on a print medium in short fixing time. Moreover, although it is as having stated previously that the cohesive force of the 2nd pigment is eased by existence of the 1st pigment, it is eased by one more step of addition of a color, and the cohesive force of the 2nd pigment is considered that the absorptivity of ink can suppress effectively the ununiformity of print pictures, such as a "crack" etc. which is easy to produce in a bad record medium as compared with a regular paper etc., by it. It is desirable to adopt the color of the polarity of a basis and like-nature combined with the front face of the 1st pigment as a color which can be used here, for example, an anionic



lor etc. is mentioned.

070] (Anion color) As a meltable anion color, well-known acid dye, a substantivity color, a reactive dye, etc. are suitably used to the water medium which can be used with this operation form which was described above. Moreover, it is good to use especially the color which has JISUAZO or a tris azo skeletal structure as a color skeletal structure preferably. Furthermore, it is also desirable that it is with two or more sorts of colors from which a skeletal structure differs. You may use colors, such as cyanogen, a Magenta, and yellow, in the range from which a color tone does not differ greatly as a color to be used except a black color.

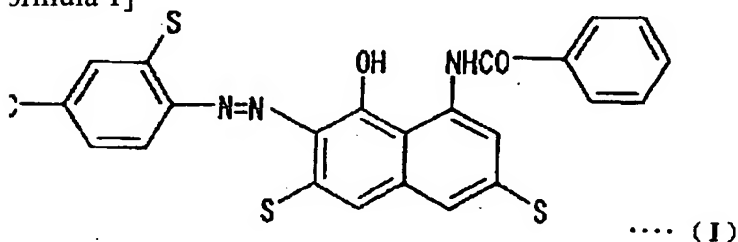
071] (Addition of a color) Although 5 mass % [ of the whole color material ] is sufficient, when it takes into consideration utilizing more effectively the effect of having mixed the 1st and 2nd pigments as an addition of a color again, it is desirable to carry out to under 50 mass %. Furthermore, when considering as the ink which usually ought the printing property in the paper as important, it is desirable to consider as 5 mass % - 30 mass %.

072] (Processing liquid) Next, as an example of the processing liquid which can be used for the above-mentioned mode, at least one pigment in the aforementioned ink, the polyvalent metal ion which reacts, or a salt is included in the processing liquid. As this polyvalent metal ion, a multiple-valued cation can be mentioned as a desirable thing. At least one polyvalent metal cation chosen from the group which consists of calcium<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, nickel<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, aluminum<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, Cr<sup>+++</sup>, Co<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>, La<sup>++</sup>, Nd<sup>+++</sup>, and Y<sup>+++</sup> as a multiple-valued cation can be used. As a typical and desirable anion which can combine with these cations and can form a salt, although there are Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, for example, it is not restricted to this. As for the effective solution containing the polyvalent metal cation described here, it is desirable that the salt concentration is about 0.01 - 10% both in quality and quantity. The range of more desirable salt concentration is 1 - 5%. Furthermore, the range of desirable salt concentration is 1 - 3%.

073] Both this processing liquid is based on being a color tone which does not affect the color tone of the picture formed in the ink used for record, for example, colorlessness. However, it is one of the embodiments of this invention to add color material in processing liquid and to also make this processing liquid participate in image formation positively. In this case, the example of the color material which can be used for coloring of processing liquid contains direct dye, acid dye, basic dye, a disperse dye, and a pigment. When the function of the processing liquid concerning this invention is to destabilize the dispersibility of the pigment in the ink especially used for both records including either [ at least ] one polyvalent metal ion or its salt is taken into consideration, as for polyvalent metal ion or its salt, it is desirable to adopt a color material by which fusibility is maintained, without reacting. The example of such a color material for example is I. acid yellow 23; C. I. acid red 52,289; C. -- I. acid blue 9; C. -- I. reactive red 180; C.I. direct blue 189 and 199; C.I. disperse yellow 1, 2, 11, 13, 14, 19, 21, 25, 32, 33, 36, and 51; C.I. basic orange 2, 15 and 21, and 22; C.I. basic red 1, 2, 9, 13, 37, 38, 39, 92; C. -- I. basic violet 1, 3, 7, 10, and 14; C.I. basic blue 1, 3, 5, 7, 9, 19, 24, 25, 26, 28, 29, 45, 54, and 65; C.I. basic green 1, and 4; C.I. basic Brown 1, the 12; C.I. basic blacks 2 and 8, the Magenta color further shown by the following general formula (I) are included.

074]

Formula 1]



In addition, "S" expresses -SO<sub>3</sub>X (however, X, alkali metal etc.) among the above-mentioned general formula (I).

075] Even if it uses by one kind, you may use these water soluble dyes combining two or more sorts. Moreover, the concentration of these water soluble dyes has the desirable range of 0.1 - 20 mass % to for example, the processing liquid whole quantity.

076] The polyvalent metal ion mentioned above as a component of others which constitute the aforementioned processing liquid or the concentration of a salt, water, the water-soluble organic solvent, and other additives may also be included. As a water-soluble organic solvent, amides, such as a dimethylformamide and a dimethylacetamide Ether, such as ketones, such as an acetone, a tetrahydrofuran, and a dioxane, Polyalkylene glycols, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol Ethylene glycol, a propylene glycol, a butylene glycol, A triethylene glycol, 1 and 2, hexane triol, a thiodiglycol, Alkylene glycol, such as a hexylene glycol and a diethylene glycol An ethylene glycol methyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the



ethylene-glycol monomethyl ether Others [ monohydric alcohol /, such as ethanol, isopropyl alcohol n-butyl alcohol, d-isobutyl alcohol, ], A glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl imidazolidinone, a triethanolamine, a folane, a dimethyl SARUHOKI side, etc. are used. Although there is especially no limit about the content of the above-mentioned water-soluble organic solvent, 5 - 40 mass % is a suitable range preferably to five to 60 mass % of processing \*\*\*\* mass, and a pan.

077] And in this mode, as for this processing liquid, it is desirable to adjust so that it may have high permeability to a print medium, when aiming at improvement in the fixing speed to the print medium of a picture dot, and the improvement of fixing nature. Then, as for processing liquid, it is desirable that the osmosis speed is more than 5.0 l/m<sup>2</sup> and msec 1/2) in Ka value by the Bristow method.

078] Fundamentally, if the grant sequence to the print medium of the ink in this operation gestalt and processing liquid is the sequence that it precedes giving ink to a print medium and processing liquid is given as mentioned above, it can acquire the predetermined effect mentioned above.

079] It is contained in the range of this invention, when above-mentioned sequence is realized by the scan of the multiple times to the same field which sandwiched the ejection, respectively, if it is concerning the concrete composition which defines this grant sequence when using the head of a serial type.

080] As mentioned above, although the ink of this operation gestalt is succeedingly given to the grant to the print medium of processing liquid, it is not limited to one drop which has been mentioned above as the number of grants of the ink.

081] For example, the 1st pigment can make conversely the ink which the ink given by being good also as what gives more drops of ink succeedingly to grant of processing liquid, and preceding in these two drops preferably in that case has more rates of the 2nd pigment than the 1st pigment, and is given after that what has more rates than the 2nd pigment.

082] When giving two or more drops of ink as mentioned above, and giving one drop for the total amount of the ink when, it is desirable to make it almost equal. If it puts in another way, when according to the operation gestalt of this invention dividing into plurality and giving ink, even if the amount of each drop decreases according to the number of divisions, the predetermined effect mentioned above can be acquired.

083] Next, as long as each effect of this operation gestalt fundamentally mentioned above shows up like the grant sequence mentioned above, no matter the time difference to which the processing liquid and ink in this operation gestalt are given may be what time difference, it is contained within the limits of this invention.

084] That is, the reaction of ink and processing liquid is produced in various modes by time after processing liquid is given until ink is given. For example, even when the above-mentioned time is short, it is also observed that sufficient action of a pigment etc. and processing liquid is produced and each effect of this operation gestalt and the effect which suppresses "mist" especially may be produced at least, the circumference section, i.e., the edge section, of the dot in which they put and are formed.

085] From such a point, the "reaction" of ink and processing liquid shall mean not only an overall reaction but setting of edge section etc. in part and reacting on these specifications. Furthermore, after permeating into a print medium, when reacting, it shall contain. Moreover, the mode of all these reactions defines this invention as the thing belonging to the criteria of "touching in the state of a liquid."

086] The hue (kind), the concentration, and those number of the ink given with this operation gestalt are combinable with arbitration, as long as it follows in order of the grant mentioned above. For example, as a kind of ink, generally black (Bk), yellow (Y), a Magenta (M), and cyanogen (C) can be used, and \*\* and light \*\*, Inc. can be used about each of these color. You may be the composition which uses at least one of yellow ink, Magenta ink, and the cyano ink as the mixed ink of this operation gestalt, still more specifically uses processing liquid for this, and is given in this sequence.

087] The most desirable gestalt in such a combination that can apply this invention uses the mixed ink containing both the 1st pigment and the 2nd pigment as black ink. It is because each effect of these operation gestalten, such as OD value increase and suppression of "mist", can contribute most effectively to the print grace of characters, such as a character, according to this gestalt.

088] moreover -- although the method of giving these ink etc. to a print medium can consider various things, such as the method of contacting an application, ink, etc. to a direct print medium, and giving them, and any grant method is the thing of this invention within the limits -- most -- \*\*\*\*\* -- a gestalt is the thing of an ink-jet method which used the print head And the combination of a print head and its array as the regurgitation section can be defined in this case according to the combination of the kind of ink including the grant sequence and processing liquid which were mentioned above.

089] The above-mentioned grant sequence etc. becomes possible by composition of specifically arranging the head of the ink and processing liquid in the direction to which a print head moves relatively to a print medium.

090] Furthermore, grant of the above-mentioned ink which both [ which arranged the ink delivery in the range

responding to full / of the print field in the print medium of such composition conveyed ] the so-called full multi-type print head and the print head of the serial type which performs movement for a scan to a print medium require for this invention, and processing liquid is enabled more as concrete composition.

991] moreover -- although anything of well-known methods, such as a piezo method, is employable as an ink \*\*\*\*\* of these print heads -- most -- \*\*\*\*\* -- a form is the thing of \*\*\*\*\* which is made to produce air bubbles in ink processing liquid using heat energy, and breathes out ink or processing liquid with the pressure of these air bubbles 992] Furthermore, since the range which ink and processing liquid are breathed out by each print head, and laps by it usually controlled by the pixel unit which constitutes a print picture etc., the above-mentioned ink etc. is breathed out the same position and piled up. However, application of this invention is not restricted to such composition. For example, the part and processing liquid of a dot of ink lap, processing liquid is thinned out and given to the composition which the predetermined effect of this operation form produces, and the data of each pixel, and the composition to which the processing liquid which flows by blot etc. from a contiguity pixel, a pigment, etc. react is also included in the range of this invention. If it puts in another way, all the modes that utilize for formation of an ink-jet picture the reaction the ink and processing liquid which are applied to this invention on a record medium will be the things of this invention within the limits.

993] (Operation form 1-2) Other operation forms of this invention are explained below.

994] This operation form makes [ of permeability ] processing liquid high in the operation form mentioned above, and runs at much more high-speed fixing by this.

995] High-speed fixing is the main composition for improvement in the speed of print speed, i.e., the improvement in throughput. By gathering the drive frequency of a print head, and the bearer rate of a print medium, the improvement in throughput is directly possible. However, when the ink on the print medium by which the print was completed and paper was delivered to it etc. has not been established, subsequent handling is inconvenient, and if it is in the composition to which the laminating of the print medium to which paper was delivered is carried out, there is also a possibility of soiling other print media in non-established ink.

996] That is, in the various factors which contribute to improvement in the speed of this print speed, what is collected directly is a speed to which the print medium which the print completed is delivered as mentioned above, and, therefore, this is in the bearer rate of a print medium, or the scan speed of a print head. That is, a scan speed will be connected with the delivery speed of the print medium which the print completed as a result if the bearer rate of the print medium in print operation means delivery speed as it is if it is in the equipment using the so-called full multi-type print head, and it is in the equipment using the print head of a serial type. And the bearer rate of the above-mentioned print medium etc. correlates with the ink \*\*\*\* period to a pixel through the resolution, i.e., the dot density, of a print. That is, if it is in the composition which prints one pixel in the ink breathed out from two or more print heads, when fixing and considering the above-mentioned resolution, a \*\*\*\* period, the above-mentioned bearer rate, etc. to the pixel relate.

997] In this operation gestalt, even when what has an osmosis speed small as ink is especially adopted by using the processing liquid which has a big osmosis speed for the improvement in OD value etc., comparatively quick fixing is attained.

998] (Operation gestalt 2) although the operation gestalt of the above 1st mainly explained the gestalt using the ink containing the 1st pigment and the 2nd pigment -- this -- the gestalt which made separate ink contain the pigment of 1st and the 2nd pigment is also the thing of the criteria of this invention

999] (Operation gestalt 2-1) This mode is given so that each may contact the 1st ink containing the 1st pigment, the 2nd ink containing the 2nd pigment, and this 1st row in the state of a liquid on a print medium front face with the 2nd ink in the processing liquid which reacts. And then in advance of the grant to the record medium of the 1st ink and the 2nd ink, this processing liquid can give, and the various effects of this invention described above also by this can be required. In addition, the ink containing the ink containing the 1st pigment and the 2nd pigment can be prepared using each component explained in the 1st previous embodiment. The pigment concentration in that case can also be used by the ratio explained in the 1st previous embodiment.

100]

[Example] Although the example of this invention is explained in detail, referring to drawing, this invention can combine not only an example such but these further, or can apply them also to the technology of other fields which involve the same technical problem.

101] (Example 1-1) Drawing 3 is the side elevation showing the outline composition of the full line type print equipment concerning the 1st example. The ink-jet print method which prints by breathing out ink or processing liquid from the print head (regurgitation section) of two or more full line types arranged in the predetermined position along the conveyance direction (the inside of this drawing, the direction of arrow A) of the record medium as a print medium

used for this print equipment 1, it is controlled by the control circuit of drawing 4 mentioned later, and operates.

[02] 101g of head groups -- each -- the cross direction (direction perpendicular to the space of drawing) of the recording paper 103 with which each of print head 101S, 101Bk, and 101C, 101M and 101Y is conveyed in the direction of A in drawing -- about 7200 ink deliveries -- arranging -- a maximum of -- it can print to the recording paper A3 size. The recording paper 103 is conveyed by rotation of the resist roller 114 of the couple driven by the motor for conveyance in the direction of A, and after the guide plate 115 of a couple shows around and register doubling at the use of cam is performed, it is conveyed with the conveyance belt 111. The conveyance belt 111 which is an endless belt is held with two rollers 112 and 113, and the shift of the vertical direction of the top portion is regulated by the roller 104. The recording paper 103 is conveyed by the rotation drive of the roller 113 being carried out. In addition, adsorption of the recording paper 113 to the conveyance belt 111 is performed by electrostatic adsorption. The rotation drive of the roller 113 is carried out in the direction which conveys the recording paper 103 in the direction of arrow A driving sources, such as a non-illustrated motor. The recording paper 103 with which the conveyance belt 111 top is conveyed and record was performed by 101g of recording head groups in the meantime is discharged on a stocker 6.

[03] the object for \*\*\*\*\* to which each print head of 101g of recording head groups breathes out processing liquid -- each head for \*\* head 101Bk and color ink (cyano head 101C, Magenta head 101M, and yellow head 101Y) which breathes out the ink of the black explained with head 101S and the above-mentioned operation form 1 is arranged along the conveyance direction A of the recording paper 103 as illustration. And the character of black and the print of a color picture are attained by \*\*\*\*\* which breathes out the ink and processing liquid of each color by each print head.

[04] Drawing 4 is the block diagram showing the control composition of the print equipment 1 of the full line type shown in drawing 3.

[05] A system controller 201 begins a microprocessor, in case ROM and the microprocessor which store the control program performed with this equipment process, it has RAM used as a work area, and it performs control of the whole equipment. The drive is controlled through a driver 202, and a motor 204 rotates the roller 113 shown in drawing 3, and conveys the recording paper.

[06] A host computer 206 transmits the information which should be printed to the print equipment 1 of this example, and controls the print operation. A receive buffer 207 stores the data from a host computer 206 temporarily, and it accumulates data until data reading is performed by the system controller 201. A frame memory 208 is the memory for developing the data which should be printed to an image data, and has the memory size of a part required for a print. this invention is not limited by the capacity of a frame memory although this example explains a frame memory 208 as what memorize a part for one sheet of recording paper.

[07] Buffers 209S and 209P memorize temporarily the data which should be printed, and the storage capacity changes with the numbers of deliveries of a print head. The print control section 210 is for controlling the drive of a print head with the instructions from a system controller 201 appropriately, and it also creates the data for making processing liquid breathe out further while it controls drive frequency, the number of print data, etc. A driver 211 performs print head 101Bk for making print head 101S and each ink for making processing liquid breathe out breathe out, and the \*\*\*\*\* drive of 101C, 101M, and 101Y, and is controlled by the signal from the print control section 210.

[08] In the above composition, from a host computer 206, print data are transmitted to a receive buffer 207, and are stored temporarily. Next, the print data stored are read by the system controller 201, and are developed by Buffers 209S and 209P. Moreover, a paper jam, an ink piece, a form piece, etc. are detectable with the various detection signals from an unusual sensor 222.

[09] The print control section 210 creates the data for processing liquid for making processing liquid breathe out based on the image data developed by Buffers 209S and 209P. and -- each -- discharging of each print head is controlled based on the print data in buffer 209S and 209P, and the data for processing liquid

[10] In this example, the processing liquid breathed out from Heads 101S, 101C, 101M, and 101Y about the ink of black breathed out from head 101Bk using ink with a slow osmosis speed (henceforth [ this example ] addition system ink), respectively and cyanogen, a Magenta, and each color ink of yellow used the quick processing liquid and color ink (henceforth [ this example ] high permeability ink) of osmosis speed respectively.

[11] The processing liquid used by this example and the composition of each ink are as follows. In addition, the mass section shows the rate of each component (each component of the sum total is the same as that of the 100 mass sections and the following).

[12]

able 2]

## [12] (処理液)

グリセリン	7質量部
ジエチレングリコール	5質量部
セチレノールEH (川研ファインケミカル製)	2質量部
硝酸マグネシウム	3質量部
水	残部

## [13]

## Table 3]

## 3 (イエロー (Y) インク)

I. ダイレクトイエロー 86	3質量部
リセリン	5質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
	残部

## [14]

## Table 4]

## 4 (マゼンタ (M) インク)

I. アシッドレッド 289	3質量部
リセリン	5質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
	残部

## [15]

## Table 5]

## 5 (シアン (C) インク)

I. ダイレクトブルー 199	3質量部
リセリン	5質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1質量部
	残部

## [16]

## Table 6]

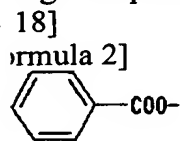
## 6 (ブラック (Bk) インク)

料分散液 1	2.5質量部
料分散液 2	2.5質量部
リセリン	6質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1質量部
	残部

In addition, Ka value of this black ink was 0.33 (ml/m<sup>2</sup> and msec 1/2). Moreover, the above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2 are as follows respectively.

[17] After the [pigment dispersion-liquid 1] surface area often mixed carbon black 10g and 3.41g of p aminobenzoic acid whose DBP oil absorption is 70ml / 100g in 72g of water by 230m<sup>2</sup>/g, 1.62g of nitric acids was dropped at this, and stirred at 70 degrees C. The solution which melted the 1.07g sodium nitrite was added to 5g water after several minutes, and it stirred for further 1 hour. After having filtered the obtained slurry by Toyo Roshi No.2 (the Advantech company make), fully rinsing the pigment particle and making it dry in 90-degree C oven, water was added to this pigment and the pigment solution of pigment concentration 10 mass % was created. The pigment dispersion liquid

ich the self-distributed carbon black charged in anionic [ which the hydrophilic radical combined with the front face  
ough the phenyl group by the above method as shown in the following formula ] distributed were obtained.



gment dispersion-liquid 2] pigment dispersion liquid 2 are adjusted as follows. The styrene-acrylic-acid-ethyl-  
ylate copolymer (acid-number 180, average molecular weight 12000) 14 section, and the monoethanolamine 4  
tion and the water 72 section are mixed as a dispersant, it warms at 70 degrees C by the water bath, and a pitch is  
solved completely. Under the present circumstances, since it may not dissolve completely if the concentration of the  
in in which it is made to dissolve is low, in case a resin is dissolved, the high concentration solution is created  
orehand, it may dilute and the resin solution of hope may be adjusted. By operation of a dispersant, the carbon black  
dename : MCF- 88, pH 8.0, Mitsubishi Chemical make) 10 section which can be distributed to a water medium for  
first time was added, and pre mixing was performed in this solution for 30 minutes. Subsequently, the following  
erations were performed and the pigment dispersion liquid 2 by which carbon black (MCF-88) was distributed by the  
ter medium with the dispersant were obtained.

persper: Side grinder (product made from the Igarashi machine)

verization media: -- filling-factor [ of the diameter pulverization media of zirconia-beads 1mm ]: -- 50% (volume)

lverization time: 3-hour centrifugal separation processing (for 12000RPM and 20 minutes)

using the ink of the black by this example shown above, the ink which self-distributed carbon black, the carbon  
ck which can be distributed with a macromolecule dispersant, and a macromolecule dispersant are mixed, and is  
tributed, and processing liquid will react.

19] In this example, the ink delivery of each print head is arranged by the density of 600dpi, and prints by the dot  
sity of 600dpi in the conveyance direction of the recording paper. Thereby, as for dot densities, such as a picture  
nted by this example, both the direction of a low and the direction of a column serve as 600dpi. Moreover, the \*\*\*\*  
quency of each head is 4kHz, therefore the bearer rate of the recording paper serves as about 170 mm/sec.

rthermore, the distance Di (refer to drawing 3 ) between head 101S of the head 101Bk and processing liquid of mixed  
is 40mm, therefore time after processing liquid is breathed out until ink is breathed out serves as about 0.24 sec(s).

20] In addition, the discharge quantity of each print head is 15pl(s) (pico liter) per 1 \*\*\*\*. Moreover, after breathing  
t processing liquid S, the same result was able to be obtained also about the case where the time to \*\* which breathes  
t black ink Bk performs the supplementary examination by 0.1 seconds.

21] (Example 1-2) In the above-mentioned example 1-1, it experimented like the example 1-1 except having  
laced composition of processing liquid and black ink with as follows.

22]  
able 7]  
7 (処理液)

リセリン	7 質量部
エチレングリコール	5 質量部
セチレノールEH	2 質量部
川研ファインケミカル製)	
炭カルシウム	2 質量部
	残部

23]  
able 8]  
3 (ブラック (Bk) のインク)

料分散液 1	4 5 質量部
料分散液 2	5 質量部
リセリン	6 質量部
エチレングリコール	5 質量部
セチレノールEH	0. 1 質量部
川研ファインケミカル製)	
	残部

addition, Ka value of this black ink was 0.33 (ml/m2 and msec 1/2).

[24] (Example 1-3) In the above-mentioned example 1-1, it experimented like the example 1-1 except having placed composition of processing liquid and black ink with as follows.

[25]

able 9]

9 (処理液)

リセリン	7質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノール EH 川研ファインケミカル製)	2質量部
酸カルシウム	2質量部
	残部

[26]

able 10]

10 (ブラック (Bk) のインク)

料分散液1	4.5質量部
料分散液2	2.5質量部
I. フードブラック2	0.25質量部
リセリン	6質量部
エチレングリコール	5質量部
セチレノール EH 川研ファインケミカル製)	0.1質量部
	残部

addition, Ka value of this black ink was 0.33 (ml/m<sup>2</sup> and msec 1/2).

[27] (Example 1 of comparison) The ink of the following components was prepared only using the pigment dispersion liquid 2 prepared like the example 1-1 as an example of comparison over the above-mentioned example 1-1 to 1-3. Subsequently, it printed on the same conditions as an example 1-1 using this ink. In addition, processing liquid is not used in this example of comparison.

[28]

able 11]

11 (ブラックインク)

料分散液2	5.0質量部
チレングリコール	8質量部
リセリン	5質量部
ソプロピルアルコール	4質量部
	残部

Example 2 of comparison) While using the ink prepared like the example 1 of comparison, ink discharge quantity used, head of about 30 pl(s) for Bk head per 1 \*\*\*\*, and it printed like the example 1 of comparison except having set the amount of ink grants per pixel to 30pl(s). The evaluation result of the print object obtained in the above-mentioned example 1-1 to 1-3, the example 1 of comparison, and the example 2 of comparison is shown in the following table 12.

[29]

able 12]

	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	比較例1	比較例2
D	1.42	1.40	1.42	1.00	1.35
水性 現時間	数秒	数秒以内	数秒以内	1時間程度	1時間程度
着性	0.5秒	0.5秒以下	0.5秒以下	15秒	40秒
ザラゲ のの有無	A	A	A	A	A

addition, the print in each example and each example of comparison prints a predetermined picture on PB form by Canon, Inc., and measures OD value of the black section etc. Moreover, picture collapse when OD value is measured along the evaluation criteria in Table 12 using the Macbeth density measurement machine and waterproof manifestation time hangs down water after a print is the time which can hardly be recognized visually, and fixing nature



time to lose back projection when paper is delivered to a print object further. Furthermore, feathering estimated "A" in the case where it was observed as "B", when an ink dot was observed with a magnifier, the existence of a MOYAE portion and the existence of feathering were observed around a dot and they were not observed.

[30] In the case of the system of this example, it is understood that the print object which was excellent in OD value and waterproof manifestation time, or fixing nature especially is obtained as compared with the print object in conventional pigment ink so that clearly from Table 2.

[31] After produce the effect by those mixtures which mentioned above and processing liquid is given about this OD value in the case of this example to which the ink which the pigment which does not need a dispersant, the pigment tributed by the dispersant, and a macromolecule dispersant mixed is given after processing liquid is given, an OD value high than the case where the ink in which only a pigment contains only a color is given can acquire.

[32] Moreover, it can be said that the system applied to this example about suppression of feathering ("mist" and "cudation") or the sharpness of the edge section also about the case where the time to \*\*\*\* of the black ink from [ from \*\* of the processing liquid from head 101S ] head 101Bk compares is excellent. Specifically, about the above-mentioned example 1-1 to 1-3, when time after processing liquid is breathed out until black ink Bk is breathed out was made into 0.1 seconds, the almost same evaluation result was able to be obtained.

[33] The print equipment of the full multi-type explained above is used where a print head is fixed in print operation, and since the time which conveyance of the recording paper takes is the time which a print takes mostly, it fits a high-speed print. Therefore, by applying this invention to such a high-speed print device, the high-speed print function can be proved further, moreover, OD value is high and a high-definition print without bleeding or MOYAE is enabled.

[34] In addition, although the print equipment of this example is most generally used as a printer, it is natural. [ of not being restricted to this but it being able to constitute as the print sections such as a reproducing unit and facsimile, ]

[35] In addition, the effect of this example explained with reference to the above table 12 can acquire the almost same effect, not only the composition that used one head about black mixture ink like this example but when it considers as two heads and discharge quantity of each head is set to about 16 pl(s) in about 8 pl(s) and the sum total.

[36] (Example 2) Drawing 5 is the outline perspective diagram showing the composition of the print equipment 5 of a serial type concerning the 2nd example of this invention. That is, after giving processing liquid to a print medium, the print equipment applicable not only to a thing above-mentioned full line type but the equipment of a serial type to which breathe out ink and it is made to react is clear. In addition, the same sign is given to the element shown in Drawing 3, and the same element, and the detail of the explanation is omitted. The recording paper 103 which is a print medium is inserted from the feed section 105, and paper is delivered to it through the print section 126. In this example, cheap regular paper generally used widely is used as the recording paper 103. In the print section 126, carriage 107 carries print head 101S, 101Bk, and 101C, 101M and 101Y, and is constituted by the driving force of a non-illustrated motor possible [ both-way movement ] along with the guide rail 109. Print head 101S are \*\* which breathes out the processing liquid explained with the above-mentioned operation form. moreover, \*\* which print head 101Bk, and 101C, 101M and 101Y are \*\* which breathe out the black ink concerning this invention, cyano ink, Magenta ink, and yellow ink, respectively, respectively, and breathes out ink or processing liquid on the recording paper 103 in this sequence -- it feeds -- it drives

[37] Ink tank 108S, 108Bk which correspond to each head, respectively, Ink or processing liquid is supplied from 108C, 108M, and 108Y, and a driving signal is supplied to the electric thermal-conversion object established for every delivery of each head at the time of ink \*\*\*\*, i.e., a heater. by this Heat energy is made to act on ink or processing liquid, air bubbles are generated, and \*\*\*\* of ink or processing liquid is performed using the pressure at the time of this timing. 64 deliveries are prepared in each head by the density of 360dpi, respectively, and these are mostly arranged perpendicularly with the conveyance direction Y of the recording paper 103, and the scanning direction according to its direction, i.e., each head, almost. And the discharge quantity for every delivery is 25pl(s).

[38] In the above composition, each distance between heads is 1/2 inch, the distance of head 101S and 101Bk(s) comes 1/2 inch, and time since the print density of a scanning direction of 720dpi and the \*\*\*\* frequency of each head is 7.2kHz, after the processing liquid of head 101S is breathed out until the black ink of head 101Bk is breathed out serves as 0.05sec(s).

[39] (Example 3) When not the mixed ink that includes the example shown in drawing 3 and drawing 5 for both the 1st pigment and the 2nd pigment but the 1st pigment, and the 2nd pigment are applied to the thing of \*\*\*\*\* breathed out separately, as shown in drawing 6 Each print head of 101g of recording head groups the object for \*\*\*\*\* which breathes out processing liquid -- head 101S and the 1st object for the pigment ink of black -- head 101Bk1 and the 2nd object for the pigment ink of black -- head 101Bk2 and each head for color ink (cyano head 101C --) Magenta head 101M and yellow head 101Y are arranged along the conveyance direction A of the recording paper 103 as illustration. And the character of black and the print of a color picture are attained by \*\*\*\* \* which breathes out the ink and



processing liquid of each color by each print head.

[40] It is the processing liquid and cyanogen which are breathed out from Heads 101S, 101C, 101M, and 101Y in this example using the late addition system ink of osmosis speed, respectively about the 1st pigment ink of black and the 2nd pigment ink which are breathed out from head 101Bk1 and 101Bk(s)2, respectively. Magenta Each color ink of yellow as high permeability processing liquid and high permeability color ink with a quick osmosis speed respectively.

[41] The composition of the 1st used by this example, the 2nd ink, and processing liquid is as follows.

[42]

Example 13]

1 3 (処理液)

リセリン	7 質量部
エチレングリコール	5 質量部
セチレノール EH (川研ファインケミカル製)	2 質量部
酸カルシウム	2 質量部
	残部

[43]

Example 14]

1 4 (ブラックの第1の顔料インク (Bk1))

料分散液1	50 質量部
リセリン	6 質量部
エチレングリコール	5 質量部
セチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1 質量部
	残部

addition, Ka value of this black ink was 0.33 (ml/m<sup>2</sup> and msec 1/2). Moreover, the above-mentioned pigment dispersion liquid 1 and 2 are as follows respectively.

[44]

Example 15]

1 5 (ブラックの第2の顔料インク (Bk2))

料分散液2	50 質量部
チレングリコール	8 質量部
リセリン	5 質量部
ソプロピルアルコール	4 質量部
	残部

will react the 1st pigment, 2nd pigment, and macromolecule dispersant with which each wore like-pole nature being mixed after processing liquid is given to paper by using the 1st pigment ink of black and the 2nd pigment ink by this example shown above.

[45] In this example, the distance Di (refer to drawing 6) between head 101Bk(s)1 of the head 101S and pigment ink processing liquid is 40mm, therefore time after processing liquid is breathed out until black ink Bk1 is breathed out is as about 0.24 sec(s). In addition, the discharge quantity of each print head is 15pl(s) per 1 \*\*\*\* except Bk head, and each Bk head was set to about 10 pl(s) per 1 \*\*\*\*. Therefore, when 1 pixel is formed with the head of Bk1 and Bk2, out 20 pl grant of the Bk ink will be carried out in total.

[46] When the print object obtained using such equipment and ink was evaluated like the above-mentioned example 1 to 1-3, the improvement in some [ of OD ] was found, and also the result almost equivalent to other examples was obtained.

[47] (Example 4) Drawing 7 is the outline perspective diagram showing the composition of the print equipment 5 of serial type which can use the ink containing the 1st pigment, and the ink containing the 2nd pigment for the process mixed on a print medium to the field where the processing liquid on a record medium was given. That is, the print equipment applicable not only to a thing above-mentioned full line type but the equipment of a serial type which can be used for this process is clear. In addition, the same sign is described to the element shown in drawing 6, and the same element, and the detail of the explanation is omitted.

[48] The recording paper 103 which is a print medium is inserted from the feed section 105, and paper is delivered to through the print section 126. In this example, the cheap regular paper generally used widely is used as the recording

per 103. In the print section 126, carriage 107 carries print head 101S and 101Bk1, 101Bk 2, 101C, 101M, and 101Y, and is constituted by the driving force of a non-illustrated motor possible [ both-way movement ] along with the guide 109. It is \*\* to which print head 101S breathe out processing liquid, print head 101Bk1 breathes out the 1st pigment of black, and print head 101Bk2 breathes out the 2nd pigment ink of black. moreover, \*\* which print heads 101S, 101C, 101M, and 101Y are \*\* which breathe out processing liquid, cyano ink, Magenta ink, and yellow ink, respectively, and breathes out ink on the recording paper 103 in this sequence at a processing liquid row -- it needs -- it ves

[49] Ink tank 108S, 108Bk1, 108Bk2, 108C which correspond to each head, respectively, Ink or processing liquid is supplied from 108M and 108Y, and a driving signal is supplied to the electric thermal-conversion object (heater) established for every delivery of each head at the time of ink \*\*\*\*. by this Heat energy is made to act on ink or processing liquid, air bubbles are generated, and \*\*\*\* of ink or processing liquid is performed using the pressure at the time of this foaming. 64 deliveries are prepared in each head by the density of 360dpi, respectively, and these are mostly angled perpendicularly with the conveyance direction Y of the recording paper 103, and the scanning direction according to this direction, i.e., each head, almost. And the discharge quantity for every delivery of 15pl(s), the other, and processing liquid of the discharge quantity of the delivery of Bk ink is 23pl(s).

[50] In the above composition, time when the print density of a scanning direction of 720dpi and the \*\*\*\* frequency each head is 7.2kHz, after each distance between heads is 1/2 inch, therefore the distance of head 101S and head 101Bk1 becomes 1/2 inch, and the processing liquid of head 101S is breathed out until the pigment ink of head 101Bk1 breathed out serves as 0.05sec(s).

[51] Effect of the Invention] According to this invention, by using the processing liquid containing the polyvalent metal ion salt which reacts the 1st pigment, the 2nd pigment, and the 2nd pigment with the ink containing a macromolecule persant, and this ink, it has high OD and the picture excellent in edge sharpness can be acquired. Furthermore, a late fixing speed and the inadequate fixing nature which were made into the fault of conventional pigment ink are also largely improvable. The so-called feathering can also be suppressed as an effect of using ink with a slow osmosis speed itself. Moreover, according to this invention, it can suppress very effectively that "exudation" or "mist" arises around a picture dot.

[52] Moreover, the thing, then the comparatively good fixing nature of high permeability can also be obtained for processing liquid. When osmosis speed of processing liquid is carried out with Ka value by the Bristow method more than 5.0 (ml/m<sup>2</sup> and msec 1/2), processing liquid becomes the thing of comparatively high permeability, and becomes possible [ fixing speeding up ].

[53] By using the thing of comparatively high permeability for processing liquid, the reactant of the 1st, the 2nd ink, and processing liquid also shows high permeability, and becomes possible [ osmosis speeding up as a whole ]. Consequently, it becomes possible to be able to gather fixing speed and to realize a high-speed print.

---

translation done.]

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

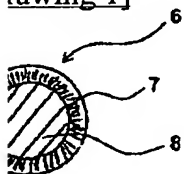
This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

\*\*\* shows the word which can not be translated.

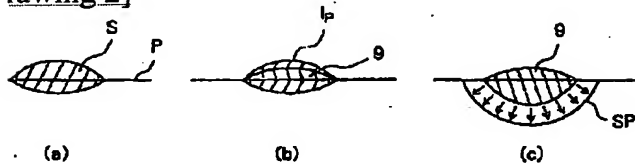
In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

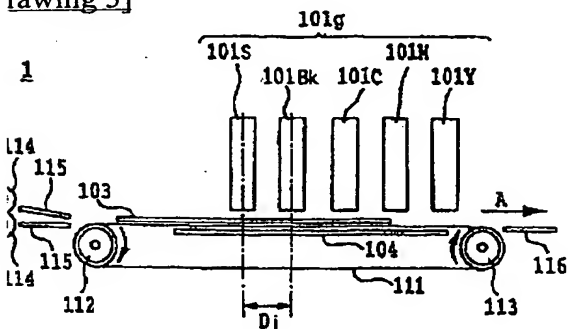
drawing 1]



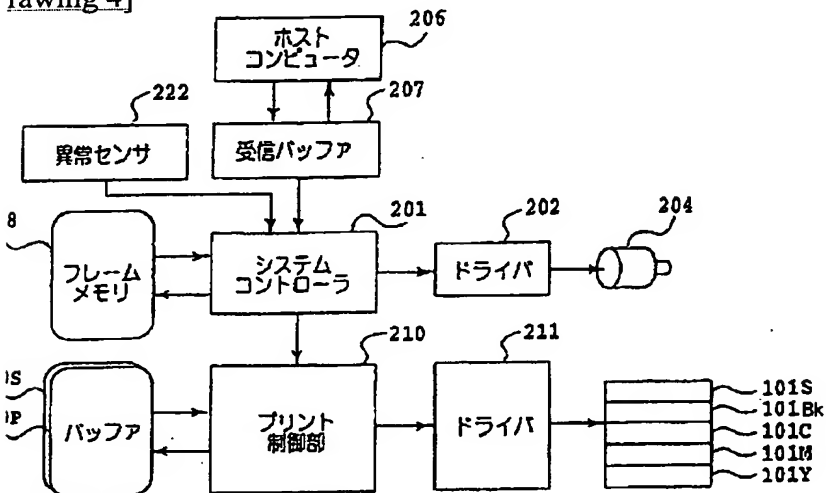
drawing 2]



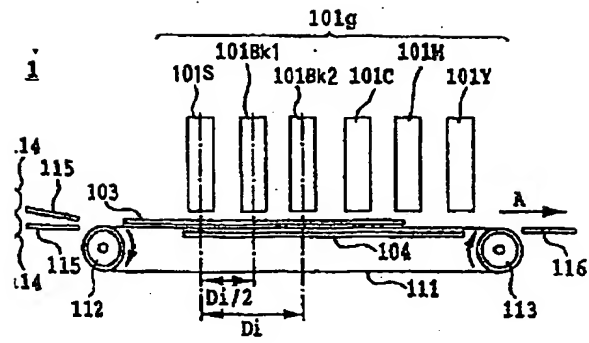
drawing 3]



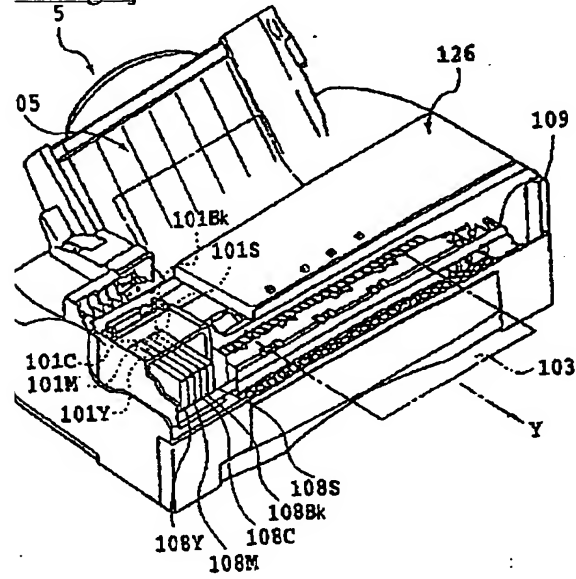
drawing 4]



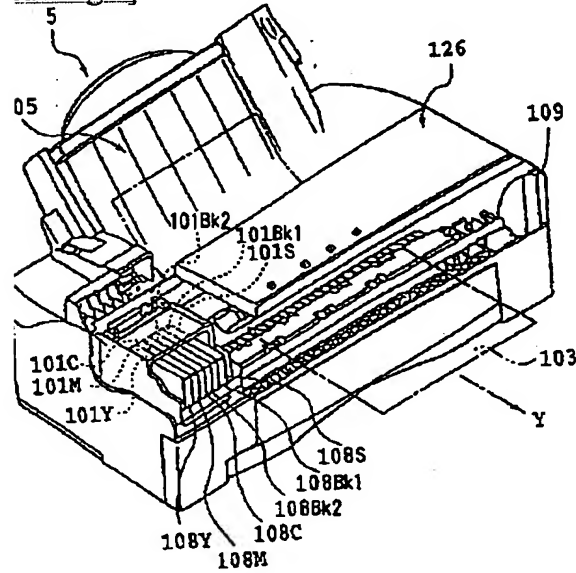
drawing 6]



rawing 5]



rawing 7]



ranslation done.]